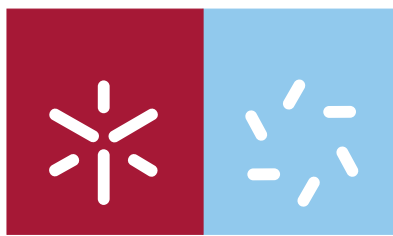


**Universidade do Minho**  
Escola de Ciências

Armando José Barros Ferreira

**Estudo da influência da micro/nanoestrutura  
superficial na adesão de filmes finos de  
TiNx em materiais de Tereftalato de  
Polietileno (PET)**



**Universidade do Minho**

Escola de Ciências

Armando José Barros Ferreira

**Estudo da influência da micro/nanoestrutura  
superficial na adesão de filmes finos de  
TiNx em materiais de Tereftalato de  
Polietileno (PET)**

Tese de Mestrado: Física de Materiais Avançados

Trabalho efectuado sob a orientação do  
**Professor Doutor José Filipe Vilela Vaz**  
e do  
**Professor Doutor Senentxu Lanceros-Méndez**

Outubro de 2009

É AUTORIZADA A REPRODUÇÃO PARCIAL DESTA TESE APENAS PARA EFEITOS  
DE INVESTIGAÇÃO, MEDIANTE DECLARAÇÃO ESCRITA DO INTERESSADO, QUE A TAL SE  
COMPROMETE;

Universidade do Minho, \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_

Assinatura: \_\_\_\_\_

*Às meus pais.*

*À Célia e à minha filha, Mariana.*



# AGRADECIMENTOS

Cabe ao mestrando a tarefa de defender o trabalho que apresenta. No entanto, sabe-se que este tipo de trabalho torna-se mais difícil se não houver outras pessoas que, por diversos modos, tenham auxiliado para que este tenha sido atingido. Desta forma não posso deixar de expressar a minha gratidão:

Ao Professor Filipe Vaz manifesto o mais profundo agradecimento pela oportunidade concedida, por se ter disponibilizado a aceitar-me como estudante de mestrado e bolseiro de investigação, pela contribuição da sua experiência e conhecimento, pelas sugestões apresentadas e pela clarificação de caminhos a percorrer, não deixando de realçar a amizade dispensada.

Ao Professor Senentxu Lanceros-Méndez agradeço por nunca ter desistido de me incitar a fazer este mestrado, pelo apoio e incentivo na realização deste trabalho e pela sua incalculável ajuda na minha formação. Toda a boa disposição e tempo facultado na ajuda a resolver todos os obstáculos encontrados pelo caminho serão para sempre recordados por mim.

A todos os colegas do grupo também quero agradecer pelo espírito de entreajuda e colaboração; sem eles, seria um caminho mais árduo e tornar-se-ia muito mais difícil chegar até aqui. Em especial, quero agradecer ao Pedro Costa, Vítor Sencadas, Paulo Pedrosa, Carlos Costa, João Gomes e Marco Silva por me tolerarem durante estes últimos quatro anos.

Ao Adão Ferreira agradeço pela enorme ajuda no que respeita ao suporte técnico, sem o qual este trabalho não seria possível realizar-se.

A todas as pessoas que de alguma forma tiveram contacto com esta tese, obrigado.

E, claro, por último, mas não menos importante, quero agradecer à minha esposa, Célia, e à minha filha, Mariana, pela paciência que enaltecera e por nunca terem deixado de me incentivar e apoiar nas minhas caminhadas.



# RESUMO

Materiais poliméricos têm uma vasta gama de aplicações devido às suas características, tais como serem leves, flexíveis e, em geral, terem baixo custo. Contudo, para determinadas aplicações, é necessária a funcionalização da superfície, por exemplo, por recurso ao revestimento por um filme fino. No entanto, os problemas de adesão dos filmes finos à grande maioria dos materiais poliméricos são bem conhecidos. A literatura revela que tratamentos de superfície nos polímeros melhoraram a sua adesão aos filmes finos, aumentando o leque de possíveis aplicações. Entre os vários tratamentos conhecidos está o tratamento por plasma.

Neste trabalho, foram realizados tratamentos de superfícies de vários tipos de polímeros (polietileno tereftalato, policarbonato, poli(fluoreto de vinilideno), utilizando para o efeito um plasma, criado num equipamento de pulverização catódica reactiva em magnetron (alimentação DC). Foi realizada ainda a avaliação das modificações a nível da superfície do polímero – polietileno tereftalato (PET) –, através das técnicas de microscopia de força atómica e ângulos de contacto. Verificou-se que um aumento do ângulo de contacto está relacionado com um aumento da rugosidade média. Obtiveram-se valores de ângulo de contacto variando entre 71 – 84°, para variações de rugosidade média entre 3,3 e 7,2 nm, em função dos diferentes tratamentos de superfície. Por Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier em modo de reflexão total atenuada não se verificaram alterações químicas significativas no material. Por difracção de raios-X não foram detectáveis alterações, quer na posição angular dos picos de difracção do polímero, quer da própria intensidade. As propriedades mecânicas dos substratos não se alteraram, independentemente do tratamento da superfície. As curvas de tensão – deformação mostraram-se similares ao material sem tratamento: lineares até cerca de 8% da deformação, seguida por uma deformação plástica. O módulo de Young, tensão de cedência e ruptura do PET sem tratamento são: 2.1 GPa, 109.4 MPa e 153.3 MPa, respectivamente. Dentro do erro experimental, estes valores não se alteraram para os diferentes tratamentos. A aderência do filme de nitreto de titânio (TiN) ao polímero é muito forte, não houve uma remoção clara do filme, independente do método de teste, norma ASTM – D3359 – 97 ou teste peeling a 90°. Os resultados obtidos foram aplicados na construção de um teclado piezoeléctrico flexível.





# ABSTRACT

Polymeric materials have a wide range of applications due to its characteristics, such as being lightweight, flexible, and generally have low cost. However, for certain applications, it is necessary to surface functionalization, for example, by use of coating a thin film. However, the problems of adhesion of thin films to the great majority of polymeric materials are well known. The literature shows that surface treatments in polymers improved their adherence to the thin films, increasing the range of possible applications. Among the various treatments known is the plasma treatment.

This work was carried out surface treatments of various types of polymers (polyethylene terephthalate, polycarbonate, poly(vinylidene fluoride)), using a plasma effect, created in the equipment for reactive sputtering in magnetron (DC power). Was further the evaluation of modifications to the surface of the polymer - polyethylene terephthalate (PET) -, through the techniques of atomic force microscopy and contact angles. It was found that an increase in contact angle is related to an increase in the average roughness, obtained values of contact angle ranging from 71 to 84° thereof, to changes in average roughness between 3.3 and 7.2 nm for different surface treatments. By Fourier Transform Infrared Spectroscopy in mode of attenuated total reflection there were no significant chemical changes in the material. By X-ray diffraction were not detectable changes in the angle of diffraction peaks of the polymer, or in the intensity. The mechanical properties of the substrates did not change regardless of treatment surface. The curves of stress - strain are similar to the material without treatment: linear up to about 8% of strain, followed by a plastic deformation. The Young modulus, yielding stress and strain of the materials stay, within experimental error, within the values obtained for the untreated polymer: 2.1 GPa, 109.4 MPa and 153.3 MPa, respectively. The adhesion of the film of titanium nitride (TiN) to the polymer is very strong, there wasn't a clear removal of the film, independent the test method, ASTM - D3359 - 97 or peeling test at 90 °. The results were applied in the construction of a piezoelectric flexible keyboard.



# ÍNDICE

AGRADECIMENTOS.....	V
RESUMO .....	VII
ABSTRACT .....	IX
ÍNDICE.....	XI
ÍNDICE DE FIGURAS .....	XIII
ÍNDICE DE TABELAS .....	XV
ABREVIATURAS.....	XVII
SÍMBOLOS.....	XVII
OBJECTIVO .....	1
1. INTRODUÇÃO.....	3
1.1 MATERIAIS POLIMÉRICOS NA INDÚSTRIA DOS NOSSOS DIAS .....	3
1.2 FILMES FINOS EM MATERIAIS POLIMÉRICOS .....	5
1.3 TRATAMENTOS DE SUPERFÍCIE EM SUBSTRATOS POLIMÉRICOS.....	6
2. MATERIAIS .....	9
2.1 POLÍMEROS.....	9
2.1.1 POLIETILENO TEREFALATO.....	9
2.1.2 POLI(FLUORETO DE VINILIDENO).....	10
2.1.3 POLICARBONATO.....	12
2.2 REVESTIMENTOS.....	13
2.2.1 NITRETO DE TITÂNIO .....	13
3. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS .....	15
3.1 TRATAMENTOS SUPERFICIAIS E DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS POR PULVERIZAÇÃO CATÓDICA.....	15
3.1.1 PRINCÍPIO FÍSICO .....	16
3.1.2 PROCESSO.....	17
3.1.3 PULVERIZAÇÃO CATÓDICA EM MAGNETRÃO.....	17
3.1.4 PULVERIZAÇÃO CATÓDICA REACTIVA.....	18
3.1.5 PLASMA .....	18
3.1.6 CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS.....	20
3.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	22
3.2.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE VARRIMENTO .....	22

3.2.2	<i>MICROSCOPIA DE FORÇA ATÓMICA</i> .....	24
3.2.3	<i>TESTES DE HIDROFOBICIDADE</i> .....	26
3.2.4	<i>ENSAIOS MECÂNICOS QUASIESTÁTICOS</i> .....	27
3.2.5	<i>ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER</i> .....	31
3.3	AMOSTRAS ANALISADAS E TÉCNICAS UTILIZADAS .....	33
4.	RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO .....	35
4.1	VARIAÇÕES MICROESTRUTURAIS .....	35
4.2	MOLHABILIDADE DO POLÍMERO .....	40
4.2.1	<i>CLASSIFICAÇÃO DOS EFEITOS RESULTANTES DOS DIFERENTES TRATAMENTOS DE PLASMA</i> .....	44
4.3	ALTERAÇÕES QUÍMICAS E ESTRUTURAIS .....	45
4.4	PROPRIEDADES MECÂNICAS .....	48
4.5	REVESTIMENTOS DOS SUBSTRATOS POLIMÉRICOS .....	51
4.6	APLICAÇÃO .....	57
4.6.1	<i>TECLADO PIEZOELÉCTRICO FLEXÍVEL</i> .....	58
5.	CONCLUSÃO .....	61
6.	BIBLIOGRAFIA .....	63

# ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1-1: CRITÉRIOS PARA A SELECÇÃO DE UM MATERIAL PARA REVESTIMENTO. ....	6
FIGURA 2-1: UNIDADE QUÍMICA REPETITIVA DO PET. ....	10
FIGURA 2-2: ESQUEMA REPRESENTATIVO DO MONÓMERO VDF E DA UNIDADE REPETITIVA DO PVDF.....	11
FIGURA 2-3: UNIDADE QUÍMICA REPETITIVA DO PC. ....	12
FIGURA 2-4: DIAGRAMA DE FASES DE EQUILÍBRIO DO NITRETO DE TITÂNIO – TiN. ....	13
FIGURA 2-5: ESTRUTURA CRISTALINA DO TiN (FCC, B1 NaCl). ....	14
FIGURA 3-1: PRINCÍPIO DA PULVERIZAÇÃO CATÓDICA. ....	16
FIGURA 3-2: (A) ESQUEMA GENÉRICO DE UM MAGNETRÃO RECTANGULAR PLANAR, (B) MAGNETRÃO RECTANGULAR NUMA SECÇÃO DE CORTE. ....	17
FIGURA 3-3: IMAGEM REAL DO PLASMA NA PULVERIZAÇÃO POR MAGNETRÃO. ....	18
FIGURA 3-4: ESQUEMA GENÉRICO DO CONFINAMENTO DO PLASMA OBSERVADO NO MAGNETRÃO CONVENCIONAL E NOS MAGNETRÕES ASSIMÉTRICOS.....	19
FIGURA 3-5: CONFIGURAÇÕES COM MAGNETRÕES ASSIMÉTRICOS.....	19
FIGURA 3-6: DESENHO DO SISTEMA DE DEPOSIÇÃO UTILIZADO. ....	20
FIGURA 3-7: IMAGEM REAL DO EQUIPAMENTO UTILIZADO. ....	20
FIGURA 3-8: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO VOLUME DE INTERACÇÃO NO MICROSCÓPIO ELECTRÓNICO DE VARRIMENTO (SEM). ....	23
FIGURA 3-9: ESQUEMA DE FUNCIONAMENTO DE UM MICROSCÓPIO DE FORÇA ATÓMICA ....	24
FIGURA 3-10: ENCURVAMENTO DA VIGA DURANTE O VARRIMENTO DESTA NA SUPERFÍCIE DA AMOSTRA.....	25
FIGURA 3-11: REPRESENTAÇÃO DAS FORÇAS ENTRE A PONTA E A SUPERFÍCIE DA AMOSTRA, EM FUNÇÃO DE SUA DISTÂNCIA RELATIVA.....	25
FIGURA 3-12: ÂNGULO DE CONTACTO NUMA SUPERFÍCIE.....	26
FIGURA 3-13: ILUSTRAÇÃO DA COLOCAÇÃO DAS GOTAS DE ÁGUA NOS ENSAIOS DE HIDROFOBICIDADE DO PET. ....	27
FIGURA 3-14: EQUIPAMENTO UTILIZADO NOS ENSAIOS DE TENSÃO – DEFORMAÇÃO E <i>PEELING</i> .....	28
FIGURA 3-15: CURVA RESULTANTE DE UM ENSAIO $\sigma - \varepsilon$ EM TRACÇÃO.....	29
FIGURA 3-16: PRINCÍPIO DO TESTE DE <i>PEELING</i> PARA UM ÂNGULO $\alpha$ .....	30
FIGURA 3-17: DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DO SISTEMA DE <i>PEELING</i> . ....	30
FIGURA 3-18: CLASSIFICAÇÃO DA NORMA ASTM – D3359 – 97.....	31
FIGURA 3-19: EXEMPLO DA REFLEXÃO TOTAL ATENUADA DO FTIR-ATR. ....	32
FIGURA 4-1: TOPOGRAFIA DA SUPERFÍCIE DO PET SEM TRATAMENTO. ....	36
FIGURA 4-2: TOPOGRAFIA DA SUPERFÍCIE DO PET PARA OS TRATAMENTOS DE ÁRGON, A) FLUXO DE 45 SCCM, B) FLUXO DE 60 SCCM, C) FLUXO DE 75 SCCM, D) FLUXO DE 90 SCCM. ....	37
FIGURA 4-3: TOPOGRAFIA DA SUPERFÍCIE DO PET PARA OS TRATAMENTOS DE CORRENTE, A) CORRENTE DE 0.25 A, B) CORRENTE DE 1 A. ....	37

FIGURA 4-4: TOPOGRAFIA DA SUPERFÍCIE DO PET PARA OS TRATAMENTOS EM TEMPO, A) TEMPO DE 600 S, B) TEMPO DE 900 S. .	38
FIGURA 4-5: TOPOGRAFIA DA SUPERFÍCIE DO PET PARA OS TRATAMENTOS DE OXIGÉNIO, A) FLUXO DE 4 SCCM, B) FLUXO DE 8 SCCM, FLUXO DE 12 SCCM. ....	38
FIGURA 4-6: EVOLUÇÃO DA RUGOSIDADE PARA OS DIFERENTES TRATAMENTOS, ÁRGON, OXIGÉNIO, CORRENTE DC E TEMPO; O ERRO MÁXIMO DESTA MEDIDA É DE 0,2%. ....	39
FIGURA 4-7: EVOLUÇÃO DO ÂNGULO DE CONTACTO DO PET, A) PET SEM TRATAMENTO, B) TRATAMENTO COM 60 SCCM DE ÁRGON, C) TRATAMENTO COM 12 SCCM DE OXIGÉNIO, D) TRATAMENTO COM 900 S DE EXPOSIÇÃO. ....	40
FIGURA. 4-8: EVOLUÇÃO DO ÂNGULO DE CONTACTO PARA TODOS OS TRATAMENTOS DA SUPERFÍCIE DO PET. ....	42
FIGURA 4-9: ESPECTRO DE FTIR-ATR DO PET PARA OS TRATAMENTOS COM OXIGÉNIO. ....	45
FIGURA 4-10: MEDIDAS DE XRD DO PET PARA OS TRATAMENTOS DE OXIGÉNIO. ....	47
FIGURA 4-11: MÉTODO DE OBTENÇÃO DAS ÁREAS DOS ESPECTROS DE XRD DO PET PARA OS TRATAMENTOS DE OXIGÉNIO. ....	48
FIGURA 4-12: MEDIDAS MECÂNICAS DO PET. ....	49
FIGURA 4-13: ESQUEMA DA RUPTURA DO POLÍMERO JUNTO DAS AMARRAS. ....	49
FIGURA 4-14: MEDIDAS MECÂNICAS DO PET. ....	50
FIGURA 4-15: QUADRICULADO PARA O ENSAIO DE <i>PEELING</i> . ....	52
FIGURA 4-16: ENSAIO DE ADESÃO PARA O PET PELO MÉTODO ASTM – D3359 – 97. ....	52
FIGURA 4-17: ENSAIO DE ADESÃO PARA O PET PELO MÉTODO DE <i>PEELING</i> A $\theta = 90^\circ$ . ....	53
FIGURA 4-18: RESULTADOS DOS ENSAIOS DE <i>PEELING</i> $\theta = 90^\circ$ . ....	53
FIGURA 4-19: ASPECTO DOS FILMES DE TiN NO SUBSTRATO DE PET, A) SEM TRATAMENTO, B) COM TRATAMENTO. ....	54
FIGURA 4-20: IMAGENS SUPERFICIAIS DO FILME DE TiN NO SUBSTRATO DE PET, A) SEM TRATAMENTO E B) COM TRATAMENTO, AMPLIAÇÃO 10000X. ....	55
FIGURA 4-21: IMAGENS SUPERFICIAIS DO FILME DE TiN NO SUBSTRATO DE PC, A) SEM TRATAMENTO E B) COM TRATAMENTO, AMPLIAÇÃO 10000X. ....	55
FIGURA 4-22: IMAGENS SUPERFICIAIS DO FILME DE TiN NO SUBSTRATO DE PVDF, A) SEM TRATAMENTO E B) COM TRATAMENTO, AMPLIAÇÃO 10000X. ....	55
FIGURA 4-23: FRACTURA DO FILME DE TiN NO SUBSTRATO DE PVDF, A) SEM TRATAMENTO E B) COM TRATAMENTO, AMPLIAÇÃO 1000X. ....	56
FIGURA 4-24: ESQUEMA DA CONSTITUIÇÃO DE UM TECLADO PIEZOELÉCTRICO. ....	59
FIGURA 4-25: ESQUEMA DE FORMAÇÃO DAS TECLAS POR PULVERIZAÇÃO CATÓDICA. ....	59
FIGURA 4-26: TECLADO PIEZOELÉCTRICO FLEXÍVEL DE PVDF. ....	60

# ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 1-1: COMPARAÇÃO DOS VALORES DA PERMITIVIDADE RELATIVA DE ALGUNS MATERIAIS POLIMÉRICOS. ....	5
TABELA 2-1: PROPRIEDADES MECÂNICAS E DE ESTABILIDADE DIMENSIONAL TÍPICAS DE UM FILME DE PET.....	10
TABELA 2-2: PROPRIEDADES MECÂNICAS E DE ESTABILIDADE DIMENSIONAL TÍPICAS DE UM FILME DE PVDF. ....	11
TABELA 2-3: PROPRIEDADES MECÂNICAS E DE ESTABILIDADE DIMENSIONAL TÍPICAS DE UM FILME DE PC. ....	12
TABELA 3-1: CONDIÇÕES DE TRATAMENTO COM FLUXOS DE ÁRGON. ....	21
TABELA 3-2: CONDIÇÕES DE TRATAMENTO COM CORRENTE DC. ....	21
TABELA 3-3: CONDIÇÕES DE TRATAMENTO COM TEMPO DE EXPOSIÇÃO AO PLASMA. ....	22
TABELA 3-4: CONDIÇÕES DE TRATAMENTO COM OXIGÉNIO.....	22
TABELA 3-5: SUBSTRATOS UTILIZADOS NA PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS SUPERFÍCIES MODIFICADAS/ACTIVADAS. ....	33
TABELA 4-1: TIPO DE TRATAMENTO EFECTUADO NOS SUBSTRATOS DE PET, DE ACORDO COM A NORMA ASTM D5946. ....	44
TABELA 4-2: VALORES OBTIDOS DAS ÁREAS DOS ESPECTROS DE XRD DO PET PARA OS TRATAMENTOS COM OXIGÉNIO.....	48





# ABREVIATURAS

$\alpha$ - PVDF	Conformação trans - cis do PVDF
$\beta$ - PVDF	Conformação “ <i>all-trans</i> ” planar do tipo zig-zag (TT) do PVDF
$\gamma$ - PVDF	Arranjo conformacional $T_3CT_3C$ do PVDF
$\delta$ - PVDF	Fase semelhante ao $\alpha$ - PVDF mas com momento dipolar não nulo
$\alpha$ - Ti	Estrutura hexagonal compacta do titânio
$\beta$ - Ti	Estrutura cúbica de corpo centrado do titânio, <i>bcc</i>
$\gamma$ - $Ti_2N$	Célula unitária do tipo tetragonal
$\delta$ - $TiN_{1-x}$ ( $0 \leq x \leq 0.62$ )	Estrutura do tipo cúbica de faces centradas, <i>fcc</i>
PET	Politereftalato de etileno
PVDF	Poli(fluoreto de vinilideno)
PP	Polipropileno
PC	Policarbonato
PS	Poliestireno
<i>Scm</i>	Standard centímetros cúbicos por minuto
TiN	Nitreto de titânio

# SÍMBOLOS

$\varepsilon$	Deformação
$\gamma_{lv}$	Energia livre da interface vapor – líquido
$\gamma_{sv}$	Energia livre da interface sólido – vapor
$\gamma_{sl}$	Energia livre da interface sólido – líquido
$\sigma$	Tensão
$\theta$	Ângulo de contacto (AC)
$A$	Área
$E$	Módulo de Young
$F$	Força
$L$	Comprimento
$X$	Deslocamento
$w$	Energia de separação
$W$	Trabalho



# OBJETIVO

Tecnologias limpas, tais como tratamentos de plasma, apresentam a capacidade de modificar as propriedades das superfícies sem alterar o volume da amostra. Pretende-se, com este trabalho, modificar/activar e/ou uniformizar a superfície dos polímeros sem alterar as suas propriedades estruturais, promovendo a adesão dos polímeros aos revestimentos de nitreto de titânio, TiN, o que permitirá novos desafios e aplicações. Para este efeito, foram efectuadas diversas experiências, usando tratamentos por plasma no interior de uma câmara de vácuo, usando diferentes gases, como argón, oxigénio, ou mistura destes, combinando igualmente factores como o tempo de exposição ao plasma e a potência aplicada.

De forma a estudar a relação entre as alterações provocadas na superfície dos polímeros e as condições particulares do tratamento de plasma, foram utilizadas diversas técnicas de caracterização superficial. Deste modo, estudou-se a modificação/activação e/ou uniformização da superfície do PET, visando melhorar a adesão dos revestimentos de TiN, e extrapolar estes tratamentos para os substratos de policarbonato (PC) e poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF), com o objectivo de verificar a adesão dos filmes finos nos diferentes substratos e utilizar, por exemplo, as propriedades dieléctricas, piezoeléctricas e piroeléctricas do PVDF na construção de sensores, teclados flexíveis, detectores de impacto, etc..

Para caracterizar as alterações superficiais, foram utilizadas técnicas como a microscopia de força atómica (AFM, do inglês *atomic force microscopy*), ângulo de contacto, Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR, do inglês *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*), difracção de raios-X (XRD, do inglês *X-ray diffraction*) e microscopia electrónica de varrimento (SEM, do inglês *scanning electron microscope*).



# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1 MATERIAIS POLIMÉRICOS NA INDÚSTRIA DOS NOSSOS DIAS

Desde os princípios da civilização, o Homem tem usado materiais, conjuntamente com a energia, para melhorar os seus padrões de vida. Os materiais são parte integrante da nossa vida, uma vez que os produtos são feitos de madeira, betão, tijolo, aço, plástico, vidro, borracha, alumínio, cobre, papel, etc..

No entanto, existem novos materiais que resultam da investigação e desenvolvimento tecnológico. Materiais poliméricos como, por exemplo, o policarbonato (PC), polipropileno (PP) e o polietileno tereftalato (PET), entre outros, estão a substituir progressivamente os materiais tradicionais usados na engenharia, tais como o aço e o alumínio, na fabricação de estruturas secundárias de aviões, automóveis, comboios, na construção civil e em aplicações biomédicas. Esta substituição, que vem crescendo acentuadamente nos últimos anos, resulta do conjunto de propriedades reveladas por estes materiais poliméricos, de onde podemos destacar a maior resistência à corrosão, baixo preço e a possibilidade de reciclagem [1-4].

Contudo, os polímeros são tipicamente hidrofóbicos [2], com energias superficiais baixas, apresentando normalmente problemas ao nível da adesão a outros materiais. Neste sentido, aplicações tecnológicas que requeiram revestimentos sobre substratos poliméricos mostram alguns problemas no seu desenvolvimento. Um exemplo particular é a adesão de filmes finos à sua superfície [2]. Uma aplicação bem conhecida é o revestimento de nitreto de titânio, TiN, usado na protecção mecânica de peças de máquinas e ferramentas de corte, bem como em aplicações no domínio decorativo e, dependendo da sua estequiometria, em diversos tipos de eléctrodos [5]. Para superar este inconveniente da fraca adesão, foram desenvolvidos diferentes tipos de técnicas de modificação das superfícies dos diversos polímeros, criando-se modificações estruturais e morfológicas nas suas superfícies à escala micrométrica e/ou

submicrométrica [6]. Por exemplo, sem o recurso a estas técnicas de modificação/activação da superfície, os filmes de polipropileno têm uma limitação nas propriedades de adesão, devido à sua natureza não polar e à baixa energia superficial [7].

Neste sentido, os processos de ataque por plasma são vulgarmente referidos por serem eficazes na indução de uma textura micro/nano-escala de vários polímeros, que incluem polidimetilsiloxano (PDMS), polietileno (PE), entre outros. Geralmente, são métodos fáceis e rápidos em comparação com métodos litográficos ou deposição de revestimentos estruturados [8-9].

Recentemente, a investigação no uso de tratamentos por plasma tem crescido em interesse, uma vez que não poluem o ambiente e podem dar origem a uma grande variedade de modificações, abrindo, assim, um vasto leque de possibilidades de aplicação [10-12]. A descarga luminescente no tratamento por plasma é uma das técnicas mais utilizadas, tratando-se de um processo seco que permite uma melhor uniformidade na superfície modificada, e, portanto, é muito comum nas aplicações industriais. Os principais resultados obtidos por este método são não só a referida activação da superfície, mas ainda a reticulação do polímero, “*crosslinking*”, ou, na maioria dos casos, efeitos combinados [10]. Por outro lado, será importante ainda referir a possibilidade de se realizar uma “pequena” limpeza das próprias superfícies. A acção do plasma promove a formação de radicais livres, que podem agir como pontos de activação de espécies (grupos polares). Além disso, dependendo da natureza e condições do plasma formado no tratamento, é possível promover alguma erosão/abrasão na superfície que pode induzir mudanças na topografia da superfície, obtendo, assim, um efeito positivo na molhabilidade [13].

Um polímero muito usado nas aplicações tecnológicas modernas é o PC. O PC apresenta excelentes propriedades ópticas, é leve e tem uma maior adaptabilidade às estruturas complicadas; portanto, qualifica-se para uma ampla gama de aplicações [14]. Outro bom exemplo é o PET. O PET é utilizado em muitos domínios tecnológicos para uma ampla variedade de aplicações (embalagens, tintas decorativas, condensadores, fitas magnéticas, etc.), uma vez que tem excelentes propriedades mecânicas e ponto de fusão elevado [15].

O PVDF, pertencente ao grupo dos denominados polímeros electroactivos, tem atraído cada vez mais a atenção, devido às extraordinárias propriedades dieléctricas ( $\epsilon \sim 12$ ), piezoeléctricas ( $d_{33} \sim 33$  pm/V) e piroeléctricas ( $40$  mC.m<sup>-2</sup>K<sup>-1</sup>) que apresenta, entre os materiais

poliméricos. Os polímeros electroactivos têm aplicação na monitorização de sinais vitais e de dispositivos biomédicos, e na área dos têxteis inteligentes [16]. No domínio do calçado, além da geração de energia, têm outras funcionalidades, como sensores, enquanto que, na área dos teclados e telas interactivas, possibilitam a exploração de soluções de multitoque. Contudo, os materiais poliméricos possuem algumas desvantagens, como a baixa temperatura de fusão, o que restringe algumas aplicações potenciais destes materiais [16].

Os polímeros e co-polímeros de fluoreto de vinilideno (VDF) destacam-se ainda dos restantes materiais poliméricos, por serem inertes quimicamente e por possuírem propriedades mecânicas atraentes para determinadas aplicações.

A Tabela 1-1 apresenta o valor da permitividade relativa para alguns materiais poliméricos:

**Tabela 1-1: Comparação dos valores da permitividade relativa de alguns materiais poliméricos [17].**

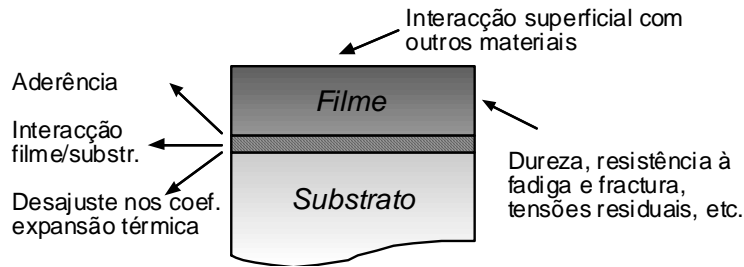
Polímero	$\epsilon'_r$ (1kHz)
Poli(fluoreto de vinilideno) – PVDF	8-13
Polipropileno – PP	2,2
Politereftalato de etileno – PET	3,5
Policarbonato – PC	2,9
Poliestireno – PS	2,8

## 1.2 FILMES FINOS EM MATERIAIS POLIMÉRICOS

A protecção de polímeros por recurso a um revestimento por filmes finos tem-se revelado uma das formas mais versáteis de melhorar o seu desempenho nas mais diversas situações [5]. Inúmeras investigações têm sido realizadas acerca da melhor combinação de materiais a usar como revestimento e a sua relação com as propriedades que se pretende vir a atingir. De tudo isto ressalta, antes de mais, a necessidade de se estudarem as várias interacções entre filme e substrato.

Na Figura 1-1, e para o caso particular de um sistema filme/substrato, ilustra-se a forma como deve ser feita a escolha do filme, realçando-se as propriedades fundamentais que este sistema deve revelar [18]:





**Figura 1-1: Critérios para a selecção de um material para revestimento.**

De acordo com esta figura, três zonas fundamentais devem ser tidas em linha de conta, cada uma exigindo diferentes tipos de propriedades. A primeira diz respeito à interface filme/substrato, onde a aderência será um parâmetro de extrema importância, senão mesmo fundamental. Em diversas aplicações onde os materiais estão sujeitos a condições de flexão elevadas, desenvolvem-se estados de tensão importantes que podem condicionar o sistema em uso ao nível da sua aderência ao substrato. O desenvolvimento de tensões intrínsecas, resultantes do próprio processo de deposição, é ainda um factor importante para a aderência no sistema. Finalmente, e ainda para esta mesma zona, existe o fenómeno do desajuste entre os coeficientes de expansão térmica do filme e substrato, o que origina o desenvolvimento de tensões, que em determinada escala podem resultar em falhas de aderência [18].

Um dos factores que mais afectam a aderência é a “interacção química” entre filme e o polímero. Assim, os processos de reacção química entre as duas entidades em contacto, bem como os processos de difusão inter-camadas, serão dois dos processos cuja caracterização será importante.

Finalmente, há que ter em consideração a superfície da amostra, onde a interacção com outro material ou com o próprio ambiente em que se situa se reveste de grande importância.

### 1.3 TRATAMENTOS DE SUPERFÍCIE EM SUBSTRATOS POLIMÉRICOS

Juergen M. Lackner e co-autores [19] estudaram o efeito do pré-tratamento no PC e no PET, numa atmosfera controlada, com diferentes misturas de gases de Ar, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, na adesão dos filmes finos de Ti e TiN por pulverização catódica. Após os tratamentos, verificaram uma

forte diminuição no ângulo de contacto, principalmente para as misturas de  $O_2$  - Ar. A funcionalização à base de oxigénio reflectiu-se num aumento da molhabilidade da superfície dos polímeros. Foi obtida a maior adesão do revestimento do TiN para os tratamentos que continham a mais baixa percentagem de  $O_2$  na mistura Ar -  $O_2$  [19].

Dogué e co-autores [7] usaram diversas técnicas para melhorar as propriedades de aderência na superfície de filmes de PP: ácido acrílico, plasma de árgon, plasma de azoto. Quer por ataque químico, quer por plasma de árgon, obtiveram uma melhoria limitada na aderência de uma fita adesiva acrílica. Pelo contrário, mostraram que os filmes poliméricos tratados com plasma de azoto aumentavam a adesão em cerca de 10 vezes, comparando com o valor obtido para os filmes não tratados. Para Dogué e co-autores, a melhor adesão deve-se essencialmente à molhabilidade, estando esta dependente da densidade das ligações químicas entre os átomos de hidrogénio dos grupos amina e os grupos ácido do terpolímero [7].

Li W.T. e co-autores [3] estudaram a adesão dos filmes de ouro em superfícies poliméricas e verificaram que o plasma de  $O_2/CF_4$  era mais eficaz em modificar as superfícies dos polímeros do que os de Ar ou  $O_2$ . Foi obtido um aumento da molhabilidade e da rugosidade na superfície do polímero, o que foi um grande benefício para a melhoria da aderência entre os filmes de Au e o polímero. Estes autores demonstraram ainda que a inserção de duas camadas de  $Al_2O_3/Al$  entre o polímero e os filmes de Au é útil para melhorar a aderência entre eles. A força de adesão de um filme de Au a partir de uma estrutura polímero/ $Al_2O_3/Al/Au$  foi de  $14,7 \text{ N/mm}^2$ , e, posteriormente, aumentaram esta força de adesão para valores superiores a  $35 \text{ N/mm}^2$ , através de um tratamento térmico de  $150^\circ\text{C}$ , durante 2 horas. Explicaram esta melhoria significativa na aderência pela formação de ligações Au - Al, na interface entre as camadas do Al e Au [3].

Deshmukh e co-autores [20] estudaram as superfícies dos filmes de PE, através de tratamentos por plasma. Verificaram que o tratamento incorporava grupos funcionais polares sobre a superfície dos poliméricos, causando um aumento da energia livre do sólido. Verificaram que o efeito de recuperação hidrofóbica foi encontrado para as superfícies com mais tempo de exposição ao tratamento. Estes investigadores obtiveram, em simultâneo, um aumento da rugosidade na superfície do polímero como resultado do processo de remoção de material (*etching*). Verificaram que as propriedades de adesão e molhabilidade aumentaram, devido, sobretudo, à geração de grupos polares activos e ao aumento da rugosidade [20].

Pandiyaraj e co-autores [21] estudaram o efeito do plasma nas propriedades superficiais do PET. Foram obtidas alterações morfológicas e químicas significativas, devido aos tratamentos. Foi observado, igualmente, que o tratamento por plasma levava à incorporação de grupos polares que causam uma diminuição do ângulo de contacto e um aumento da energia de superfície do polímero. Por outro lado, foi verificado que o processo de activação superficial não é permanente, devido à migração dos grupos polares nos polímeros em volume. Os filmes mais hidrofílicos possuíam uma melhor aderência [21].

Sanchis e co-autores [1] estudaram a molhabilidade num filme de poliuretano (PUE), através de tratamentos de plasma de árgon. Verificaram que o tratamento por plasma ocorre, basicamente, através de dois mecanismos, o principal dos quais relativo à activação da superfície por funcionalização que é conseguida através da inserção de grupos polares na superfície. No entanto, a acção do plasma de azoto promoveu a formação de um grande número de radicais livres altamente instáveis. A exposição do material tratado com plasma ao ar húmido favorecia algumas reacções com o oxigénio e vapor de água que levaram à funcionalização da superfície com o oxigénio. Foi medido o nível de oxidação da superfície tratada por plasma, medindo o rácio O/C, que aumentou de 0,11 para o material não tratado até valores no intervalo 0,40 - 0,50 nos materiais tratados. Foi concluído que o tratamento das superfícies de PUE com um plasma de árgon é um método adequado para melhorar a molhabilidade dos filmes. Além disso, o uso de fluxos de árgon nos tratamentos oferece um método eficiente e seco para modificar as propriedades da superfície sem alterar as propriedades em volume dos materiais [1].

Finalmente, Ita Junkar e co-autores [22] estudaram a influência do tratamento de plasma de oxigénio e azoto em polímeros de PET para aplicações biomédicas. Este estudo mostrou que os polímeros de PET poderiam ser modificados quimicamente por tratamentos de plasma de oxigénio e azoto. Os resultados mostraram novos grupos funcionais na superfície. No entanto, a ligação do *Fuoidan* (polissacarídeo que provém de algas castanhas) parece não apenas depender da composição química da superfície, mas também da morfologia, o que poderia ser um factor decisivo para a produção de revestimentos bioactivos. Observaram alterações morfológicas que ocorreram após o tratamento de plasma que, quando efectuado com oxigénio, foi o que mais aumentou a rugosidade superficial, de 0.3 nm sem tratamento para 9.9 nm com tratamento [22].

## 2. MATERIAIS

A protecção de materiais por recurso ao seu revestimento por filmes finos tem-se revelado uma das formas mais versáteis de melhorar o seu desempenho nas mais diversas situações.

Neste capítulo, serão descritos alguns aspectos e propriedades dos materiais utilizados na preparação e activação das superfícies poliméricas.

### 2.1 POLÍMEROS

Neste subcapítulo, serão apresentadas as características principais dos vários polímeros utilizados neste trabalho.

#### 2.1.1 POLIETILENO TEREF TALATO

Polietileno tereftalato, ou PET, é um polímero termoplástico, desenvolvido por dois químicos britânicos, Whinfield e Dixon, em 1953. Nos últimos anos, têm-se vindo a desenvolver novos métodos de produção do PET, através da reacção entre o ácido tereftálico e o etilenoglicol, a uma temperatura de 280 °C.

As características físicas e mecânicas de produtos fabricados à base de PET dependem de uma combinação de variáveis que inclui características, tais como a composição, cristalinidade, orientação molecular do material, decorrente do processamento, assim como de tensões internas geradas durante a fabricação. Como polímero cristalizável, o PET apresenta uma grande dependência das suas propriedades com as condições de processamento. A sua estrutura molecular apresenta grupos alifáticos contendo ésteres e grupos aromáticos, como mostrado na Figura 2-1:

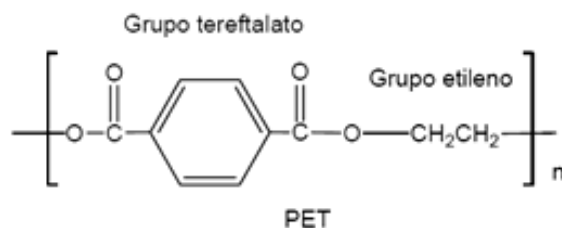


Figura 2-1: Unidade química repetitiva do PET.

O PET é produzido com diferentes especificações, devido a que diferentes aplicações requerem diferentes propriedades [23]. Utiliza-se, principalmente, na forma de fibras para o têxtil e em embalagens para bebidas. O polímero é extrudido por fusão (260 °C) e, depois da extrusão, os filamentos sofrem um estiramento para orientar as macromoléculas segundo o eixo da fibra. É durante o processo de estiragem que se obtém a cristalinidade do material. As cadeias moleculares do poliéster são bastante rígidas como consequência da presença dos grupos ésteres do poli (etileno tereftalato) que garantem à fibra um elevado grau de cristalinidade. O PET é extrudido na forma de filme com orientação biaxial e é geralmente utilizado em condensadores e fitas magnéticas [23].

A Tabela 2-1 apresenta os valores típicos de estabilidade dimensional e propriedades mecânicas de um filme polimérico de PET:

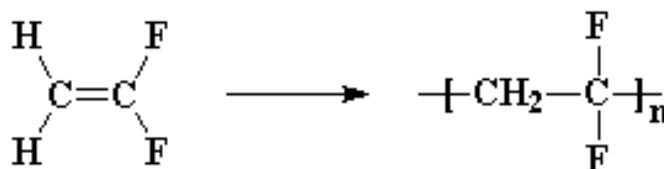
Tabela 2-1: Propriedades mecânicas e de estabilidade dimensional típicas de um filme de PET.

<i>Estabilidade dimensional</i>	
Coeficiente de expansão térmica	6 - 8 x 10 <sup>-5</sup> °C <sup>-1</sup>
<i>Propriedades mecânicas</i>	
Ruptura	30 - 70 %
Tensão de ruptura	45 - 70 MPa
Tensão de cedência	50 - 57 MPa
Módulo de Young	2.8 - 3.5 GPa

### 2.1.2 POLI(FLUORETO DE VINILIDENO)

As propriedades dos filmes de poli(fluoreto de vinilideno), ou PVDF, dependem fortemente da fase presente no material, do grau de cristalinidade e da morfologia, estando estes factores dependentes das condições de processamento. O monómero fluoreto de vinilideno

(VDF) ilustrado na Figura 2-2 é um gás em condições normais de pressão e temperatura, sendo o seu ponto de ebulição de  $\approx -85\text{ }^{\circ}\text{C}$ .



**Figura 2-2: Esquema representativo do monómero VDF e da unidade repetitiva do PVDF.**

O fluoreto de vinilideno é relativamente estável e não necessita de um inibidor químico para prevenir uma possível polimerização instantânea. A solubilidade deste monómero é menor que 0,02 g por cada 100 g de água a uma temperatura de  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  e a 1 atmosfera de pressão e possui baixa toxicidade. Comercialmente, a produção deste monómero envolve reacções de pirólise gasosa. O polímero PVDF é preparado por reacções de adição, ou seja, os monómeros são simplesmente adicionados uns aos outros. Este polímero também é conhecido pelo seu polimorfismo, uma vez que, dependendo das condições de processamento, é possível encontrar quatro fases cristalinas distintas, nomeadamente as fases denominadas  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  e  $\delta$ . As transições estruturais entre estas fases podem ocorrer, dependendo dos métodos de processamento, do tratamento térmico e mecânico, da pressão e polarização aplicados a este material [24].

A Tabela 2-2 apresenta os valores típicos de estabilidade dimensional e propriedades mecânicas de um filme polimérico de PVDF:

**Tabela 2-2: Propriedades mecânicas e de estabilidade dimensional típicas de um filme de PVDF.**

<i>Estabilidade dimensional</i>	
Coeficiente de expansão térmica	$8 - 15 \times 10^{-5}\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$
<i>Propriedades mecânicas</i>	
Ruptura	50 - 300 %
Tensão de ruptura	40 - 50 MPa
Tensão de cedência	20 - 56 MPa
Módulo de Young	1.5 - 2 GPa

### 2.1.3 POLICARBONATO

Os polycarbonatos, ou PC, constituem uma classe de termoplásticos que, devido a algumas características especiais, tais como estabilidade dimensional, elevada resistência mecânica e tenacidade, permitem um bom desempenho em algumas aplicações [25]. Os dois grupos fenilo e os dois grupos metilo mostrados na Figura 2-3, ligados ao mesmo átomo de carbono na unidade estrutural de repetição, provocam um considerável bloqueio espacial e tornam a estrutura molecular muito rígida [25].

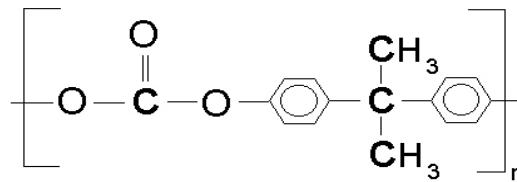


Figura 2-3: Unidade química repetitiva do PC.

No entanto, as ligações simples carbono - oxigénio na ligação carbonato dão alguma flexibilidade à estrutura molecular total. As resistências à tracção dos polycarbonatos à temperatura ambiente são relativamente elevadas, 60 MPa [25]. Outras propriedades importantes no PC são as boas propriedades de isolamento eléctrico e transparência. Os polycarbonatos são resistentes a uma grande variedade de produtos químicos [25]. Algumas das aplicações típicas dos polycarbonatos incluem protecções de segurança, capacetes, coberturas de interruptores eléctricos, componentes de aviões [25].

A Tabela 2-3 apresenta os valores típicos de estabilidade dimensional e propriedades mecânicas de um filme polimérico de PC:

Tabela 2-3: Propriedades mecânicas e de estabilidade dimensional típicas de um filme de PC.

<i>Estabilidade dimensional</i>	
Coeficiente de expansão térmica	$6 - 7 \times 10^{-5} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$
<i>Propriedades mecânicas</i>	
Ruptura	100 - 150 %
Tensão de ruptura	55 - 77 MPa
Tensão de cedência	58.6 - 70 MPa
Módulo de Young	2.1 - 2.5 GPa





Deste sistema é de realçar que, a temperaturas inferiores a 880 °C, o titânio forma uma estrutura hexagonal compacta, denominada  $\alpha$  - Ti. Para temperaturas superiores, desenvolve-se uma estrutura cúbica de corpo centrado, *bcc*, denominada  $\beta$  - Ti. No que respeita ao material composto pelos dois elementos, Lengauer refere que, para baixas concentrações de azoto, a fase  $\alpha$  - Ti pode incorporar entre 2.4 a 26 % de azoto, a temperaturas elevadas, enquanto que a fase  $\beta$  - Ti apenas incorpora cerca de 1 % de azoto, à temperatura de 1000 °C. Na fase  $\alpha$  - Ti, o azoto ocupa as posições intersticiais do octaedro, podendo esta fase acomodar aproximadamente 15 % de azoto, à temperatura de 500 °C. Para temperaturas e concentrações mais elevadas, todos os interstícios tendem a estar ocupados. A fase  $\gamma$  -  $\text{Ti}_2\text{N}$  existe apenas num domínio muito estreito de composições de azoto ( $\sim 33$  %), sendo a célula unitária do tipo tetragonal [27].

A fase  $\delta$  -  $\text{TiN}_{1-x}$  ( $0 \leq x \leq 0.62$ ) existe num domínio extenso de mistura, onde o azoto pode apresentar uma percentagem atómica que varia entre 28 e 52 %. A sua estrutura é do tipo cúbica de faces centradas, *fcc* (B1 NaCl), onde, devido à elevada diferença de raios atómicos ( $r_{\text{Ti}} = 0.2$  nm,  $r_{\text{N}} = 0.075$  nm), o titânio ocupará, preferencialmente, a posição de referência da célula, enquanto que o azoto ocupará a posição intersticial octaédrica.

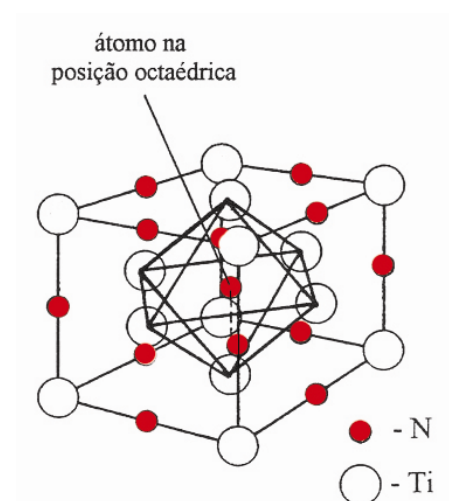


Figura 2-5: Estrutura cristalina do TiN (fcc, B1 NaCl).

À medida que a quantidade de azoto aumenta, os interstícios vão sendo sucessivamente ocupados, até se atingir a situação estequiométrica (TiN). Para concentrações de azoto superiores a 52 %, a estrutura não pode incorporar mais azoto, formando-se, então, o domínio bifásico TiN/N<sub>2</sub>.

## 3. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo, serão descritas brevemente as técnicas experimentais usadas, tanto para o tratamento de superfície e deposição dos filmes, como para a análise dos materiais.

### 3.1 TRATAMENTOS SUPERFICIAIS E DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS POR PULVERIZAÇÃO CATÓDICA

As técnicas de deposição de filmes finos podem agrupar-se em dois grandes grupos: a Deposição Química na fase de Vapores (*Chemical Vapour Deposition*, CVD) e a Deposição Física na fase de Vapores (*Physical Vapour Deposition*, PVD). Na primeira, a deposição ocorre com recurso a interações químicas entre gases precursores, que reagem ou se decompõem na superfície do substrato. Este tipo de técnicas tem como grandes vantagens a produção de filmes finos com grande uniformidade de espessuras e sem efeito sombra. O seu principal inconveniente é que recorre muitas vezes a gases de alguma perigosidade.

As técnicas PVD são uma tecnologia limpa, na qual os átomos são depositados por interação física. De uma forma simples, as técnicas PVD são técnicas que depositam átomos com recurso a sublimação destes à superfície do substrato. Nestas técnicas, a câmara onde a deposição irá decorrer é preenchida com uma nuvem gasosa de átomos provenientes do alvo. No processo, existem três etapas: vaporização à superfície do alvo, transporte dos átomos do alvo para o substrato e respectiva deposição. A vaporização dos átomos é realizada pelo fornecimento de energia aos mesmos. Essa energia pode ser térmica (evaporação térmica), mecânica (pulverização catódica ou feixe de iões), fotónica (ablação laser), ou electrónica (evaporação por arco eléctrico). A pulverização consiste no bombardeamento do material do alvo com partículas energéticas. Este bombardeamento leva a que ocorra ejeção de átomos do alvo por processos físicos de transferência de momento linear, os quais se depositam, formando o revestimento. A pulverização faz parte de um grupo de técnicas, podendo-se destacar de entre

elas a pulverização catódica, a pulverização com magnetrão, a pulverização por radiofrequência, a pulverização com fonte pulsada, etc.. Os revestimentos apresentam normalmente boa adesão aos substratos (fundamentalmente, no que toca ao revestimento de materiais metálicos) e as taxas de deposição são vulgarmente elevadas (frequentemente, na ordem de alguns  $\mu\text{m/h}$ ).

### 3.1.1 PRINCÍPIO FÍSICO

Quando numa atmosfera contendo um gás de trabalho (vulgarmente árgon, e com o objectivo de promover a pulverização do alvo contendo o material, ou parte dele, que pretendemos revestir a peça em questão) se aplica uma diferença de potencial de algumas centenas de volt entre o alvo (cátodo) e o porta-substratos (ânodo), como está representado no esquema da Figura 3-1, estabelece-se entre eles uma descarga eléctrica luminosa (plasma). Nestas condições, é possível, dentro de uma câmara de deposição, acelerar os iões positivos (do gás de trabalho) originados pela descarga do plasma no sentido do cátodo, por acção do próprio campo eléctrico induzido. Inversamente, os electrões que se formam, quer da ionização do gás, quer ainda do próprio processo de pulverização do alvo, dirigem-se para o ânodo. Durante o seu percurso, estes mesmos electrões vão colidir com átomos do gás, provocando novas ionizações, mantendo, desta forma, a descarga - pulverização. Os iões, ao chocarem com o cátodo, ejectam átomos do alvo em todas as direcções, sublimando na primeira superfície que encontram, incluindo, aqui, a própria peça que pretendemos revestir.

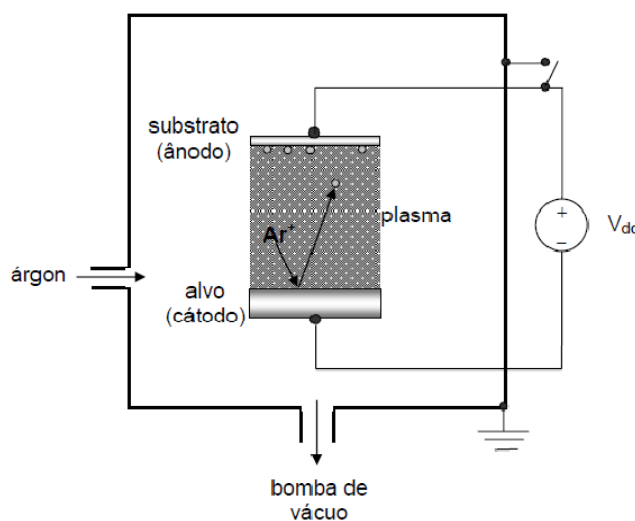


Figura 3-1: Princípio da pulverização catódica.

### 3.1.2 PROCESSO

O processo de revestir por pulverização inicia-se quando os átomos do material a depositar abandonam a superfície do alvo. O passo seguinte consiste no transporte dos átomos do material a depositar para o substrato. Ao alcançarem a superfície a revestir, os átomos transferem a sua energia cinética para o substrato e filme em crescimento, deslocam-se na superfície do mesmo e incorporados. O passo final consiste no reajuste dos átomos dentro da estrutura em formação, através de processos de difusão induzida pela energia e temperatura dos elementos que atingem o revestimento em crescimento [28].

### 3.1.3 PULVERIZAÇÃO CATÓDICA EM MAGNETRÃO

Os processos de corrente contínua e corrente alternada (tipicamente por radiofrequência) foram melhorados, recorrendo à introdução de um magnetrão, Figura 3-2, posicionado por trás do alvo. O efeito deste magnetrão é o aprisionamento de electrões presentes na nuvem, devido à presença de um campo magnético. Isto permitiu reduzir as correntes aplicadas e as pressões de trabalho, aumentando o bombardeamento do alvo por iões e a taxa de deposição [28].

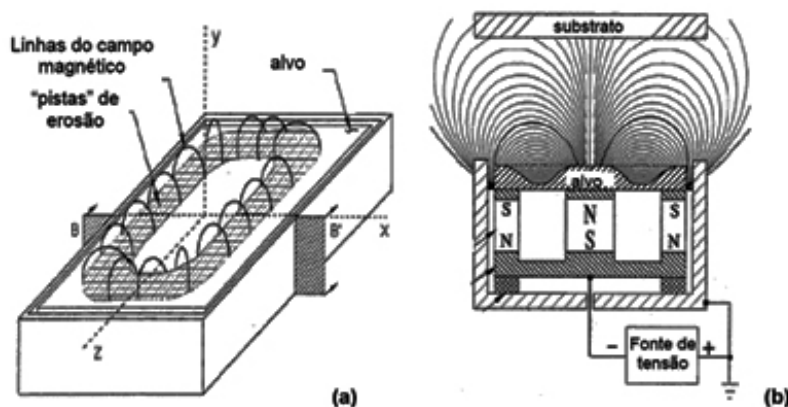


Figura 3-2: (a) Esquema genérico de um magnetrão rectangular planar, (b) Magnetrão rectangular numa secção de corte [28].

### 3.1.4 PULVERIZAÇÃO CATÓDICA REACTIVA

Muitas vezes, é necessário, ou útil, inserir, juntamente com o gás de trabalho, gases reactivos que reagem com os átomos provenientes dos alvos. Esta variante é chamada pulverização reactiva. Os gases podem ser oxigénio, azoto, metano ou mesmo misturas gasosas (por exemplo, dos referidos atrás). Com esta variante, é possível obter óxidos, nitretos, oxinitretos ou carbonetos com composições químicas variadas e uniformes, em termos volúmicos. Os gases reactivos são continuamente bombeados para dentro da câmara, com um caudal uniforme, durante o processo de deposição. As reacções entre espécies ocorrem, preferencialmente, junto às superfícies, podendo ocorrer junto da superfície do alvo.

### 3.1.5 PLASMA

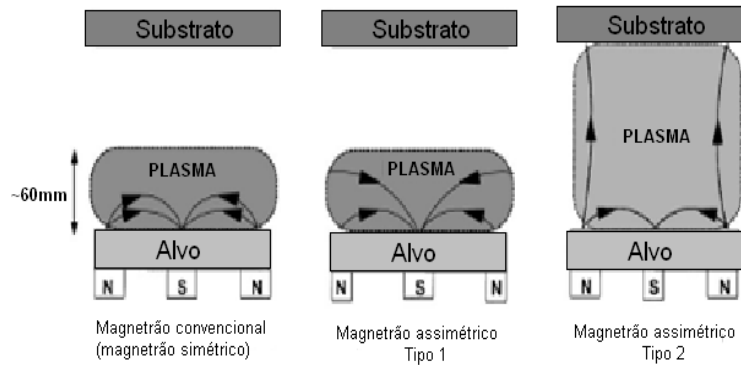
O plasma e respectiva distribuição no interior da câmara são a maior importância no processo. Na pulverização por magnetrão convencional, a distribuição do plasma não é uniforme, sendo que este é mais denso junto ao alvo, Figura 3-3:



**Figura 3-3: Imagem real do plasma na pulverização por magnetrão.**

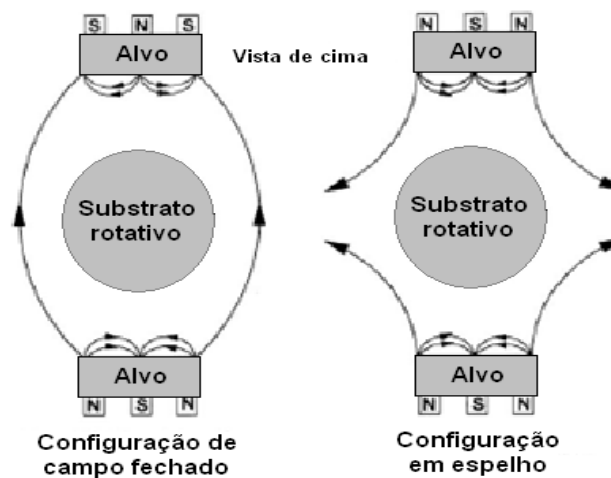
Caso a distância entre o alvo e o substrato seja grande, a densidade de plasma na região junto do substrato é baixa, alterando a deposição.

Este problema pode ser contornado com modificações nos magnetrões, de modo a que sejam assimétricos. Existem duas configurações distintas, Tipo 1 e Tipo 2 (Figura 3-4), que consistem no reforço de um dos pólos dos ímãs, interiores e exteriores. As linhas de campo não são todas fechadas junto ao alvo, permitindo a trajetória de electrões para mais próximo do substrato, e a ionização do gás de trabalho na respectiva zona [29].



**Figura 3-4: Esquema genérico do confinamento do plasma observado no magnetrão convencional e nos magnetrões assimétricos [29].**

Para melhorar a uniformidade dos filmes depositados, recorre-se a sistemas com múltiplos alvos. Nestes sistemas, as disposições dos magnetrões também podem ser manipuladas, existindo duas configurações possíveis, configuração em campo fechado e em espelho [29]. A diferença entre elas encontra-se na disposição relativa dos pólos dos ímanes dos magnetrões. Se estes estiverem numa disposição oposta, é a configuração de campo fechado; se estiverem na mesma disposição, é uma configuração em espelho, como demonstrado na Figura 3-5.



**Figura 3-5: Configurações com magnetrões assimétricos [29].**

### 3.1.6 CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS

Todos os tratamentos de plasma foram realizados no laboratório do Departamento de Física do campus de Azurém, num sistema de pulverização em magnetron (Tipo 2), o qual está representado nas Figura 3-6 e 3-7. Este sistema é constituído, basicamente, por um sistema de vácuo, uma câmara de deposição, uma antecâmara e equipamento auxiliar (como, por exemplo, medidores de pressão, controladores de fluxo de gases, etc.), usando alimentação por corrente contínua (DC).

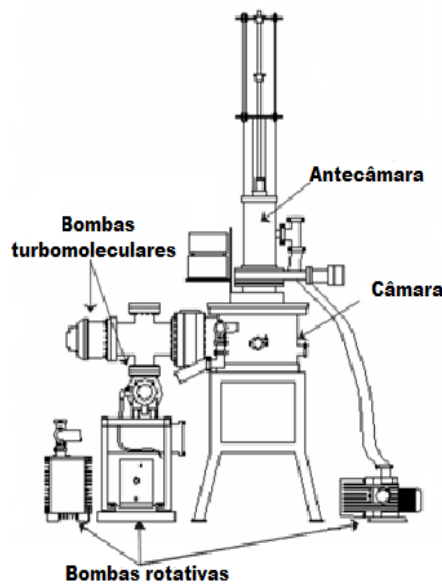


Figura 3-6: Desenho do sistema de deposição utilizado.

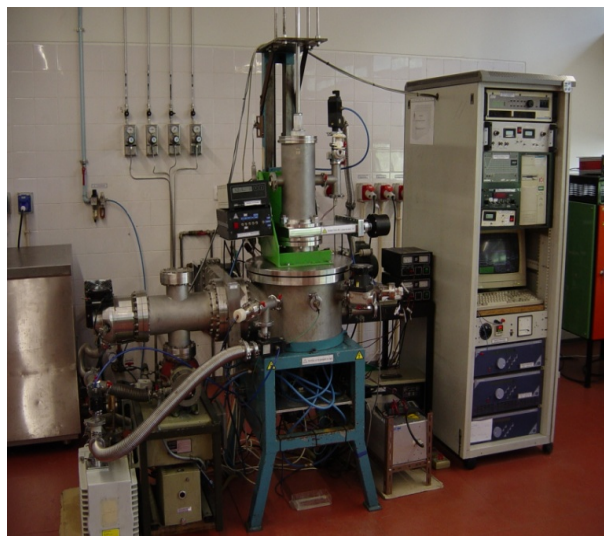


Figura 3-7: Imagem real do equipamento utilizado.

Tendo em conta o objectivo de modificar/activar a superfície dos polímeros, para assim promover a adesão dos filmes finos e, consequentemente, permitir a construção dos dispositivos, fizeram-se tratamentos de superfície, variando diferentes parâmetros experimentais. De referir que este processo de tratamento/activação das superfícies poliméricas foi levado a cabo simplesmente aplicando a potência (fonte de corrente contínua), não aos alvos, mas aos substratos (porta - amostras metálico). De referir que todas as amostras poliméricas estavam fixas no porta - amostras metálico e, por isso, embora não condutoras, teriam sempre bombardeamento iónico. O processo é, deste modo, de todo semelhante ao da pulverização “vulgar”, mas agora a pulverização faz-se nas próprias peças, removendo, deste modo, uma parte das suas camadas mais superficiais (alterações químicas) e alterando ainda a sua morfologia (superficial).

Para o trabalho constante nesta tese, foram realizados quatro tipos de tratamento de plasma, tentando, desta forma, seleccionar aquele que conduzia a melhores resultados de adesão dos filmes finos que, posteriormente, seriam depositados.

O primeiro conjunto de tratamentos por plasma foi feito numa atmosfera de árgon, usando diferentes fluxos e, consequentemente, diferentes pressões, para uma corrente e tempo constantes, Tabela 3-1:

**Tabela 3-1: Condições de tratamento com fluxos de árgon.**

Fluxo árgon (sccm)	Pressão (Pa)	Corrente DC (A)	Tempo (s)
45	$2.7 \times 10^{-3}$	0.5	300
60	$3.9 \times 10^{-3}$	0.5	300
75	$4.8 \times 10^{-3}$	0.5	300
90	$7.9 \times 10^{-3}$	0.5	300

Um segundo conjunto de experiências foi utilizado, tratando as superfícies poliméricas com um fluxo de árgon de (75 sccm), mas empregando três diferentes abordagens. Na primeira, o tratamento de plasma nas amostras foi realizado, usando três valores de correntes (DC):

**Tabela 3-2: Condições de tratamento com corrente DC.**

Fluxo árgon (sccm)	Pressão (Pa)	Corrente DC (A)	Tempo (s)
75	$4.8 \times 10^{-3}$	0.25	300
75	$4.8 \times 10^{-3}$	0.5	300
75	$4.8 \times 10^{-3}$	1	300



A terceira abordagem usada consistia em manter o fluxo de árgon e a corrente DC aplicada, mas usando diferentes tempos de exposição/tratamento:

**Tabela 3-3: Condições de tratamento com tempo de exposição ao plasma.**

Fluxo árgon (sccm)	Pressão (Pa)	Corrente DC (A)	Tempo (s)
75	$4.8 \times 10^{-3}$	0.5	300
75	$4.8 \times 10^{-3}$	0.5	600
75	$4.8 \times 10^{-3}$	0.5	900

O último conjunto de experiências foi realizado com a inclusão de oxigénio na atmosfera do plasma. Para este conjunto, a atmosfera do plasma era composta pelo mesmo fluxo de árgon (75 sccm), o mesmo tempo de tratamento e corrente DC (300 s e 0.5 A, respectivamente), mas usando três fluxos de oxigénio diferentes:

**Tabela 3-4: Condições de tratamento com oxigénio.**

Fluxo árgon (sccm)	Fluxo Oxigénio (sccm)	Pressão (Pa)	Corrente DC (A)	Tempo (s)
75	4	$3.2 \times 10^{-2}$	0.5	300
75	8	$6.3 \times 10^{-2}$	0.5	300
75	12	$9.4 \times 10^{-2}$	0.5	300

Para caracterizar as alterações superficiais, foram realizados testes como a microscopia de força atómica (AFM), ângulo de contacto, Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier em modo de reflexão total atenuada (FTIR-ATR), difracção de raios-X (XRD) e microscopia de varrimento (SEM).

## 3.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Neste subcapítulo, serão descritas, brevemente, as técnicas de caracterização experimental para a análise dos materiais poliméricos.

### 3.2.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE VARRIMENTO

A microscopia electrónica de varrimento (SEM, do inglês *scanning electron microscope*) permite analisar a superfície através da interacção da matéria com um feixe de electrões,

obtendo-se a informação para o estudo da topografia da superfície, da estrutura cristalina e microestrutura do material em estudo.

Os electrões bombardeados na amostra penetram na superfície com uma energia de 0.5 KeV a 30 KeV. Tal como é mostrado na Figura 3-8, os electrões podem provocar diferentes produtos na colisão: *electrões retrodifundidos*, *electrões secundários*, *electrões Auger*, *raios-X*, etc. [25].

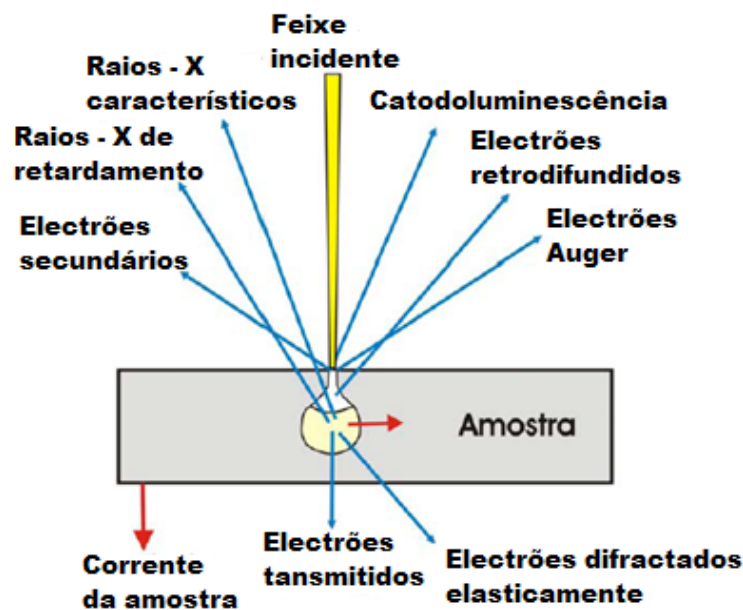


Figura 3-8: Representação esquemática do volume de interacção no microscópio electrónico de varrimento (SEM).

No SEM, os sinais de maior interesse para a formação da imagem são os electrões secundários e os retrodifundidos. À medida que o feixe de electrões primários varre a amostra, estes sinais sofrem alterações de acordo com as variações da superfície. Os electrões secundários permitem construir a imagem da topografia da superfície da amostra [25].

As imagens de SEM foram obtidas com uma energia de 10 kV no aparelho *Leica Cambridge S360*.

### 3.2.2 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÓMICA

O Microscópio de Força Atómica (*Atomic Force Microscope - AFM*) é, sem dúvida, dos equipamentos mais utilizados, dado que permite a visualização da superfície das matérias com elevado pormenor – ao nível nanométrico.

O Microscópio de Força Atómica (AFM) foi inventado por Binnig, Quate e Gerber, em 1986, após observarem que a ponta de um Microscópio de Efeito de Túnel exercia forças sobre a superfície de uma amostra com a mesma ordem de grandeza que as forças interatómicas, ou seja, verificaram que o AFM utilizava a interacção das forças entre o sensor e a amostra para delinear um mapa de sua superfície [30].

A Figura 3-9 ilustra-se, esquematicamente, o funcionamento de um AFM. Este microscópio é constituído, basicamente, por:

- Um sistema de varrimento da amostra, geralmente por meio de um elemento piezoeléctrico;
- Um sensor, constituído por uma ponta fina, colocada na ponta de uma viga (*cantilever*) com 100  $\mu\text{m}$  a 200  $\mu\text{m}$  de comprimento; a altura da ponta é de alguns micrómetros e tem um diâmetro nominal na ponta de menos de 100 Å;
- Um sistema de detecção óptico incorporado numa malha de realimentação para o controlo da aproximação da amostra ao sensor;
- Um computador de controlo que actua sobre o sistema de varrimento, recolhe os dados do sistema de detecção e converte-os em imagem.

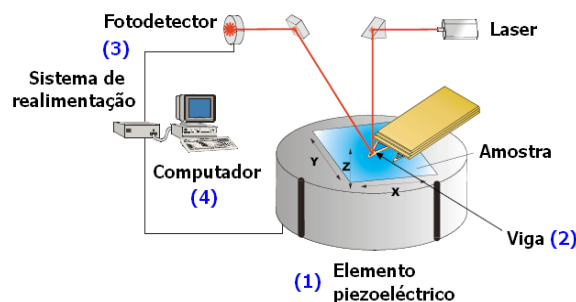


Figura 3-9: Esquema de funcionamento de um Microscópio de Força Atómica [31].

O sinal que é recolhido pela ponta resulta do encurvamento da viga (Figura 3-10), o qual é medido pela deflexão de um feixe laser, ou, em alguns casos, pela variação do valor de uma piezo-resistência incorporada na própria viga [32]:

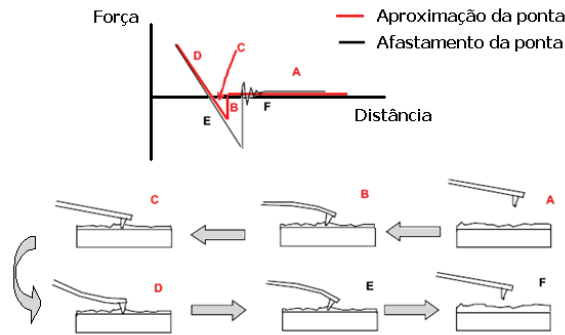


Figura 3-10: Encurvamento da viga durante o varrimento desta na superfície da amostra [33].

A deflexão da viga resulta das forças interatómicas, essencialmente forças de Van der Waals, entre a ponta e a amostra, Figura 3-11, as quais se podem apresentar repulsivas ou atractivas, consoante a distância ponta – superfície [32]:

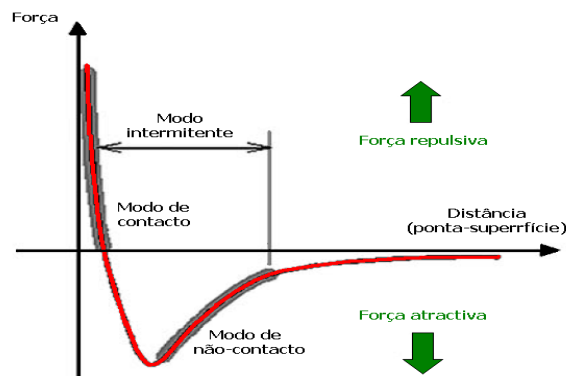


Figura 3-11: Representação das forças entre a ponta e a superfície da amostra, em função de sua distância relativa [34].

Na presente investigação, a rugosidade foi medida com um Microscópio de Força Atómica em modo de contacto *Pico Scan*. A rugosidade média foi medida numa área de  $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ .

### 3.2.3 TESTES DE HIDROFOBICIDADE

A energia de um líquido depositado numa superfície depende tanto das propriedades do próprio líquido, como das propriedades do meio com o qual o líquido está em contacto. As superfícies do líquido e do sólido com o qual o líquido está em contacto formam entre si um ângulo designado por “ângulo de contacto”. O valor deste ângulo depende da competição entre as *forças de coesão* líquido - líquido e as *forças de adesão* líquido - sólido. A boa molhabilidade de uma superfície é uma condição prévia para assegurar uma boa adesão de um filme, pois quanto menor for o ângulo de contacto maior é a molhabilidade [35].

A energia superficial – por vezes mencionada por tensão superficial – é definida como sendo o trabalho necessário para separar duas superfícies. Esta energia é dependente das forças das interfaces inter-moleculares, que podem ser divididas pelas componentes dos grupos não-polares e grupos polares. As componentes polares podem ainda ser subdivididas por dadores ou aceitadores de electrões (ou componentes ácido/base, Lewis). A energia livre de superfície de um sólido pode ser determinada indirectamente, através das medidas de ângulos de contacto [35].

Um líquido molha o sólido quando a sua energia superficial é mais fraca que a energia superficial do sólido. Para ângulos de contacto maiores que zero, a equação de Young descreve o equilíbrio entre a energia superficial do sólido e do líquido:

$$\gamma_{lv} \cos \theta = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} \quad (3.2.1)$$

onde  $\theta$  é o ângulo de contacto e  $\gamma_{lv}, \gamma_{sv}, \gamma_{sl}$  são as três energias livres da interface do vapor – líquido, sólido – vapor e sólido – líquido, respectivamente [35]. A Figura 3-12 mostra como se obtém experimentalmente o ângulo de contacto:

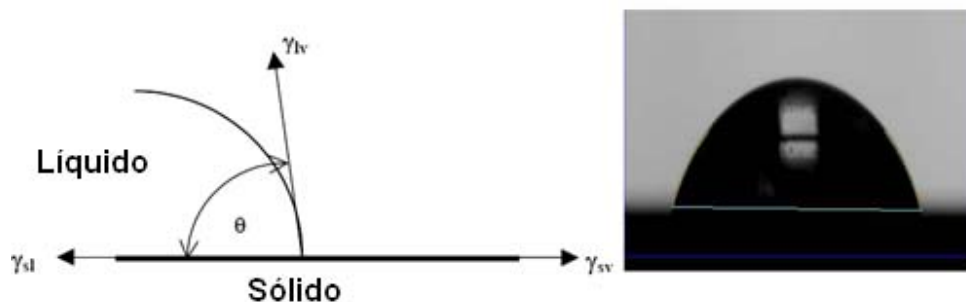


Figura 3-12: Ângulo de contacto numa superfície [35].

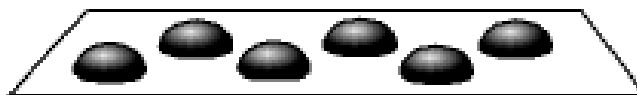
As superfícies dos plásticos são frequentemente tratadas para aumentar a sua energia de superfície (melhorar a molhabilidade). De acordo com a norma ASTM D5946, as seguintes gamas de valores de ângulo de contacto da água podem ser usadas como um guia para a definição do nível de tratamento [35]:

- Sem tratamento  $> 90^\circ$
- Tratamento fraco  $85 - 90^\circ$
- Tratamento médio  $78 - 84^\circ$
- Tratamento elevado  $71 - 77^\circ$
- Tratamento muito elevado  $< 71^\circ$

A água é usada na maioria dos testes como líquido de prova. A água tem uma tensão superficial elevada ( $72 \text{ mN/m}$ ) em comparação com a maioria dos polímeros, onde a tensão superficial é tipicamente da ordem dos  $20 - 30 \text{ mN/m}$  [35].

As medidas do ângulo de contacto (AC) foram feitas no equipamento *Data Physics OCA 20*, usando água como líquido de teste. As imagens foram obtidas a uma distância focal de  $20 \text{ cm}$  e o volume de cada gota era de  $20 \mu\text{l}$ .

De forma a estudar a influência dos diferentes tratamentos de plasma nas amostras de PET, foram realizados 6 testes a cada amostra, conforme exemplificado na Figura 3-13. Posteriormente, foi medido o ângulo de contacto do lado esquerdo e direito. Os valores apresentados são os valores médios do ângulo de contacto do lado direito, simplesmente porque os valores médios obtidos, tanto para o lado direito como esquerdo, eram iguais, e os erros foram determinados através do desvio padrão.



**Figura 3-13: Ilustração da colocação das gotas de água nos ensaios de hidrofobicidade do PET.**

### 3.2.4 ENSAIOS MECÂNICOS QUASIESTÁTICOS

Os ensaios mecânicos foram realizados num equipamento universal de ensaios *Shimadzu AG-IS 500N*, Figura 3-14. Neste equipamento, foram realizados ensaios de tensão –

deformação e ensaios de adesão, “*peeling*”. A velocidade a que estes ensaios são realizados pode variar, desde uma velocidade de 0,01 mm/min, até uma velocidade máxima de 100 mm/min. No presente estudo, amostras com dimensões típicas de 3x1 cm<sup>2</sup> foram medidas à temperatura ambiente.



**Figura 3-14: Equipamento utilizado nos ensaios de tensão – deformação e *peeling*.**

O equipamento é constituído por três componentes:

- Unidade de controlo;
- Motor;
- Unidade de deformação.

A unidade de controlo permite manipular as variáveis experimentais, como a velocidade e a força. A unidade de deformação é constituída por duas garras que fixam a amostra a ser sujeita a ensaio mecânico. A garra inferior deste equipamento é fixa, sendo a deformação provocada pelo deslocamento da garra superior.

#### **3.2.4.1 MÓDULO DE YOUNG**

Nas amostras, foi determinado como é que varia o coeficiente de elasticidade com os diferentes tratamentos. Para isso, foi obtido o módulo de Young, para pequenas deformações da ordem de 1-2 % na curva de alongação num ensaio mecânico tensão – deformação, em modo de tracção. O módulo de Young (*E*) é definido pela seguinte equação [36]:

$$\sigma = E\varepsilon \quad (3.2.2)$$

onde

$$\sigma = \frac{\text{Força}}{\text{Área}} \quad (3.2.3)$$

e

$$\varepsilon = \frac{\text{comprimento final}}{\text{comprimento inicial}} \quad (3.2.4)$$

A Figura 3-15 ilustra uma curva típica de tensão – deformação dos materiais poliméricos,  $\sigma - \varepsilon$ :

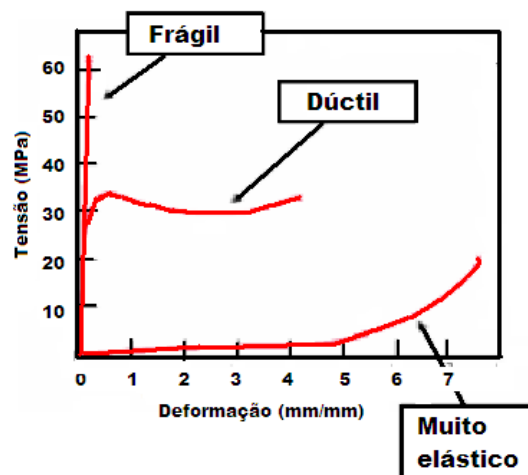


Figura 3-15: Curva resultante de um ensaio  $\sigma - \varepsilon$  em tracção.

Na zona linear, o material possui um comportamento elástico. É nesta região que se determina o módulo de Young para o material. O ponto onde o material passa da região linear para a não linear é designado como ponto de cedência  $\sigma_c$ .

As amostras de PET foram testadas em tensão uniaxial com o equipamento comercial Shimadzu modelo AG-IS-500N, com uma velocidade de estiramento de 1 mm/min.



### 3.2.4.2 ENSAIOS DE ADESÃO

Para quantificar a aderência do revestimento metálico sobre o substrato polimérico, foi utilizado o sistema de adesão “*peeling*” representado na Figura 3-17. Este sistema permite determinar a energia necessária para a separação dos dois componentes a partir de medições da força  $F$  necessária para separar o filme metálico do substrato.

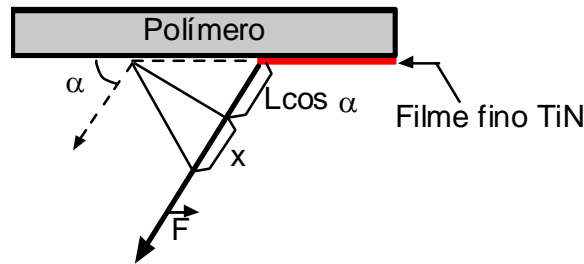


Figura 3-16: Princípio do teste de *peeling* para um ângulo  $\alpha$ .

O trabalho ( $W$ ) necessário para separar um comprimento  $L$  de revestimento com um ângulo constante  $\alpha$  é dado por:

$$W = FX = FL(1 - \cos \alpha) \quad (3.2.5)$$

É igual à energia necessária para separar as duas superfícies de área  $A = L \cdot l$ . Quando o revestimento é feito com um ângulo  $\alpha = 90^\circ$ , o trabalho é definido como:

$$W = FL \quad (3.2.6)$$

que permite calcular a energia de separação da interface por unidade de área:

$$w = \frac{W}{A} = \frac{F}{l} \quad (3.2.7)$$

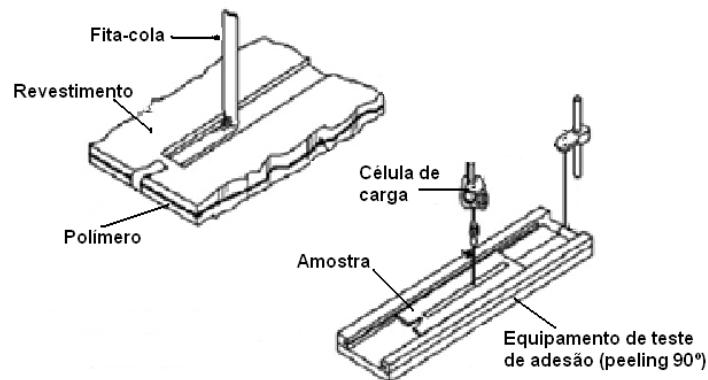


Figura 3-17: Diagrama esquemático do sistema de *peeling* [37].

De acordo com a norma ASTM – D3359 – 97, método B, a adesão do filme ao substrato é classificada numa escala de 0 a 5, da seguinte forma:





Área da superfície em que ocorreu a remoção do filme	0%					mais de 65%
Classificação	5	4	3	2	1	0

Figura 3-18: classificação da norma ASTM – D3359 – 97.

- 5** – Nenhum dos quadrados é removido.
- 4** – Pequenos quadrados do revestimento são removidos nas intersecções; inferior a 5% da área é afectada.
- 3** – Pequenos quadrados do revestimento são removidos nas intersecções; a área afectada é de 5 a 15% do revestimento.
- 2** – Pequenos quadrados do revestimento são removidos nas intersecções; a área afectada é de 15 a 35% do revestimento.
- 1** – Pequenos quadrados do revestimento são removidos nas intersecções; a área afectada é de 35 a 65% do revestimento.
- 0** – Para remoção do revestimento superior a 65% da área.

A velocidade de remoção da fita-cola no teste de adesão dos filmes ao substrato (norma ASTM – D3359 – 97) não teve um valor definido, sendo o teste realizado por um puxão rápido e manual da fita-cola. No teste de *peeling* a  $\theta = 90^\circ$ , a velocidade de remoção da fita-cola foi de 5 mm/min.

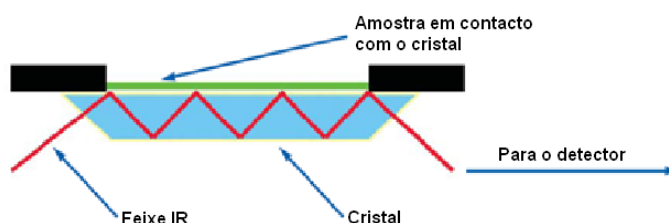
### 3.2.5 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER

Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) é um método que permite caracterizar, identificar e quantificar muitas substâncias, sejam elas sólidas, líquidas ou gasosas. A Espectroscopia de Infravermelho (IR) é uma técnica baseada nas vibrações dos átomos de uma molécula. Tradicionalmente, os espectrómetros de infravermelho eram usados

em modo de transmissão da radiação infravermelha directamente através da amostra. Quando a amostra se encontra numa forma líquida ou sólida, a intensidade das bandas espectrais é determinada pela espessura da amostra e, normalmente, a espessura da amostra não pode ser mais do que algumas dezenas de microns. A técnica de reflexão total atenuada (ATR) contribuiu, nos últimos anos, para as análises dos sólidos e líquidos [38].

### 3.2.5.1 PRINCÍPIOS DA REFLEXÃO TOTAL ATENUADA

Reflexão total atenuada funciona medindo as mudanças que ocorrem aos raios infravermelhos, devido à sua interacção com a amostra.



**Figura 3-19: Exemplo da reflexão total atenuada do FTIR-ATR [38].**

Quando o feixe entra em contacto com a amostra, é direccionado num determinado ângulo para um cristal opticamente denso e com um elevado índice de refração, o que cria uma reflexão interna da onda. Consequentemente, é necessário que haja bom contacto entre a amostra e a superfície do cristal. Nas regiões do espectro infravermelho onde a amostra absorve energia, a onda será atenuada ou alterada. Esta onda sai na extremidade oposta do cristal em direcção ao detector do espectrómetro IR, de forma a gerar um espectro infravermelho [38].

Para a técnica ser bem sucedida, os seguintes dois requisitos devem ser atendidos:

- A amostra deve estar em contacto directo com o cristal;
- O índice de refração do cristal deve ser significativamente maior do que o da amostra, ou a reflexão interna não ocorre.

As modificações químicas devido aos tratamentos de superfície foram caracterizadas através de FTIR em modo ATR. Para isso usou-se um espectrómetro *Perkin-Elmer Spectrum 100*, na gama de frequências 500 até 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

### 3.3 AMOSTRAS ANALISADAS E TÉCNICAS UTILIZADAS

Os tratamentos de superfície foram realizados em três tipos de polímeros diferentes, que foram analisados com diferentes técnicas experimentais (Tabela 3-5). Relativamente ao protocolo de caracterização efectuado, foram utilizados três grupos de técnicas:

- Técnicas de caracterização morfológica e estrutural, microscopia electrónica de varrimento (SEM), microscopia de força atómica (AFM), ângulos de contacto e difracção de raios-X (XRD);
- Técnicas de caracterização química, análises de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR);
- Técnica de análise mecânica, ensaios de tensão – deformação e adesão (*peeling*).

Por uma questão de organização do trabalho, apenas os polímeros de PET foram sujeitos ao conjunto completo de técnicas. O mesmo procedimento foi anteriormente usado nos ensaios com policarbonato e polietileno [39]. Contudo, é importante referir que, tal como se poderá verificar ao longo deste capítulo, polímeros com características superficiais diferentes (polaridade, dureza, hidrofobicidade, entre outras) induzem comportamentos distintos. Deste modo e tendo sempre em linha de conta as possíveis aplicações, e muito especificamente aquilo que consideramos fundamental para as mesmas – adesão dos filmes finos –, os testes de adesão e as análises morfológicas foram ainda estendidos ao conjunto de polímeros que apresentam potencialidades para serem usados em tais aplicações (ver página 35).

Na tabela que se segue, apresenta-se, de forma resumida, o esquema de caracterizações levadas a cabo, assim como os polímeros onde foram aplicadas:

**Tabela 3-5: Substratos utilizados na produção e caracterização das superfícies modificadas/activadas.**

Substrato utilizado	Dimensões (mm²)	Espessura (mm)	SEM/AFM	XRD	Ângulo de contacto	Propriedades mecânicas/adesão	FTIR-ATR
PET	10×30	0.11	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim
PVDF	10×30	0.11	Sim	-	-	Sim	-
PC	50×50	1.0	Sim	-	-	Sim	-



## 4.RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO

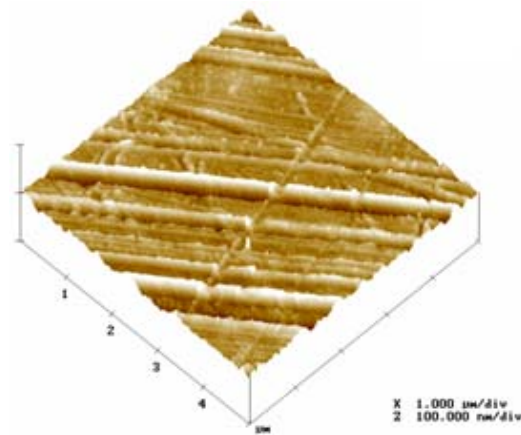
A parte experimental deste trabalho foi iniciada com a modificação/activação superficial de amostras de PET, através da utilização de um conjunto vasto de diferentes condições experimentais. Através de AFM, foram obtidas imagens da morfologia superficial dos polímeros, ao passo que as medidas dos ângulos de contacto permitiram a análise da variação da hidrofobicidade na superfície do PET. A espectroscopia de infravermelho (FTIR) e a difracção de raios-X (XRD) permitiu a análise das alterações químicas superficiais (no caso da primeira) e a variação do grau de cristalinidade das amostras (no caso das análises por XRD). Por último, foram realizados ensaios mecânicos aos substratos de PET, com o objectivo de estudar a sua consistência e haja alguma elasticidade/deformação, sem que com isso se perca a sua funcionalidade.

A realização destes testes prendeu-se com as potenciais aplicações destes tipos de compósitos (polímero tratado e revestido). As aplicações em vista variam, desde monitores para computadores, calculadoras de bolso, controlos remotos, telemóveis, leitores de música (mp3, cd's, etc.), máquinas multibanco (ATM), electrodomésticos em geral, máquinas de vendas (por exemplo, de tabaco, bebidas e comida), equipamentos de laboratório, equipamentos de medidas eléctricas e mecânicas, ecrãs tácteis, painéis interactivos, etc..

### 4.1 VARIAÇÕES MICROESTRUTURAIS

As modificações da superfície nos substratos de PET, devido aos tratamentos por plasma, foram analisadas por medidas de AFM. Nas Figura 4-1 a Figura 4-5, ilustram-se os efeitos resultantes da aplicação dos diferentes tratamentos de plasma realizados neste trabalho. De forma a melhor visualizarmos as variações ocorridas, a Figura 4-1 ilustra a topografia da superfície do PET não tratado, sendo as imagens na Figura 4-2 resultantes da aplicação de um protocolo experimental, consistindo na variação do fluxo de árgon entre os valores de 45 e 90

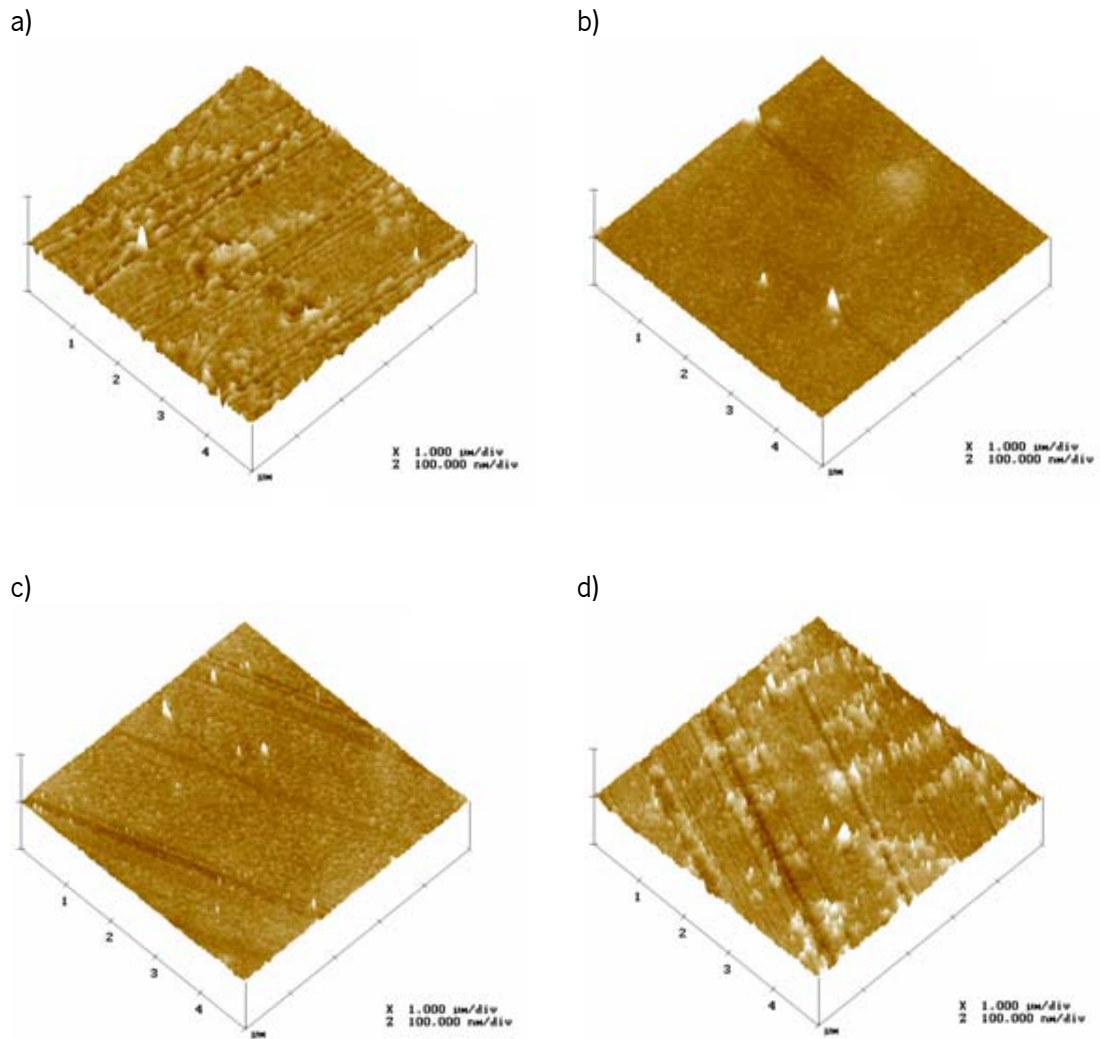
sccm (valores de pressão parcial de  $2,7 \times 10^{-3}$  Pa a  $7,9 \times 10^{-3}$  Pa). A Figura 4-3 ilustra o conjunto de resultados obtidos para os tratamentos de plasma com variações de intensidade de corrente aplicada ao porta amostras entre 0.25 e 1 A (mantendo o fluxo de árgon no valor de 300 sccm), ao passo que a Figura 4-4 ilustra os resultados obtidos com a variação do tempo de exposição da superfície do PET ao plasma entre 300 e 900 s (mantendo o valor de fluxo de árgon no valor de 300 sccm e a corrente aplicada ao porta amostras de 0,5 A). A Figura 4-5 ilustra os resultados obtidos para os tratamentos com variação do fluxo de oxigénio entre 4 e 12 sccm (valores de pressão parcial de  $3,2 \times 10^{-2}$  Pa a  $9,4 \times 10^{-2}$  Pa).



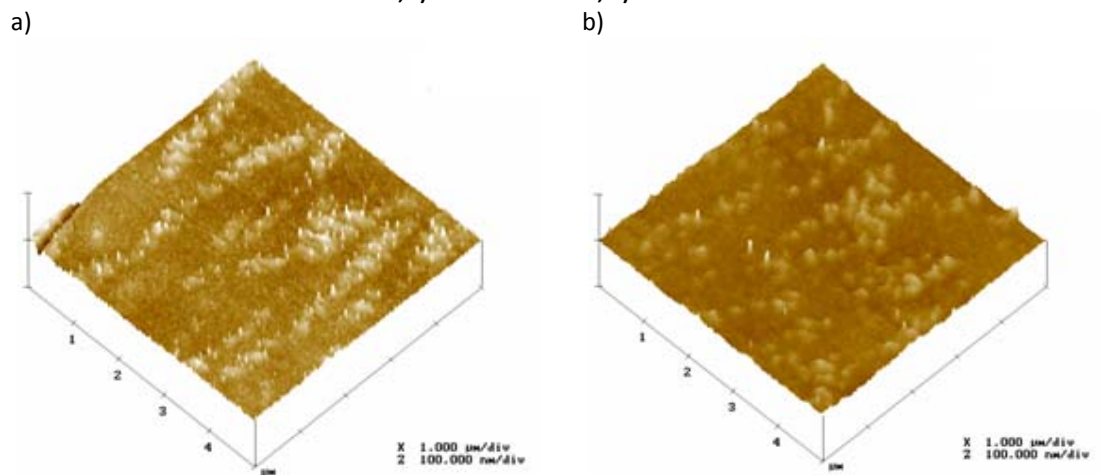
**Figura 4-1: Topografia da superfície do PET sem tratamento.**

Tal como se pode observar pela Figura 4-1, a amostra de PET com a superfície não tratada apresenta alguns riscos que são o resultado directo do próprio processo de fabrico de extrusão do polímero. As fissuras diminuem com os tratamentos com árgon, e desaparecem totalmente nos restantes tratamentos. Uma outra característica que se torna evidente na análise das Figura 4-1 a Figura 4-5 diz respeito ao aparecimento de um número significativo de irregularidades nas imagens de superfície, após os diversos tratamentos. A grande maioria destas irregularidades é relativamente pequena (aproximadamente 3 nm em altura), tendendo a desaparecer com a modificação da própria superfície do polímero (desaparecimento das fissuras superficiais resultante da extrusão das amostras, ver Figura 4-5 b). De facto, o tratamento ilustrado na Figura 4-5 b (8 sccm) mostra que terá sido este tratamento que conduziu a maiores alterações na rugosidade da superfície, ver Figura 4-6. Contrariamente ao esperado, o tratamento com o valor de fluxo de oxigénio mais elevado não é o que produz maiores alterações superficiais, mesmo parecendo apresentar áreas com maiores picos, possivelmente, resultado

de uma saturação da atmosfera gasosa, e, por isso, perda de energia dos iões que bombardeiam o polímero.



**Figura 4-2: Topografia da superfície do PET para os tratamentos de árgon, a) fluxo de 45 sccm, b) fluxo de 60 sccm, c) fluxo de 75 sccm, d) fluxo de 90 sccm.**



**Figura 4-3: Topografia da superfície do PET para os tratamentos de corrente, a) corrente de 0.25 A, b) corrente de 1 A.**



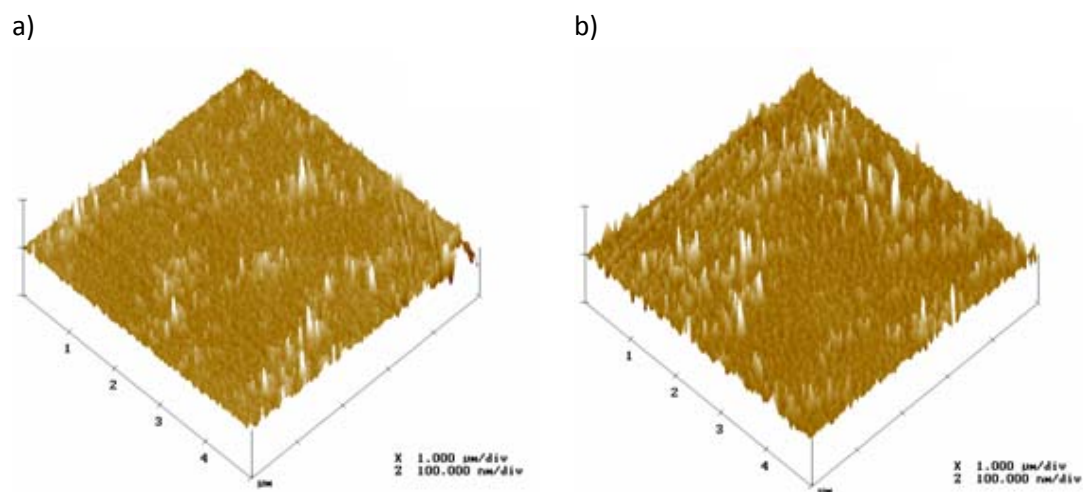


Figura 4-4: Topografia da superfície do PET para os tratamentos em tempo, a) tempo de 600 s, b) tempo de 900 s.

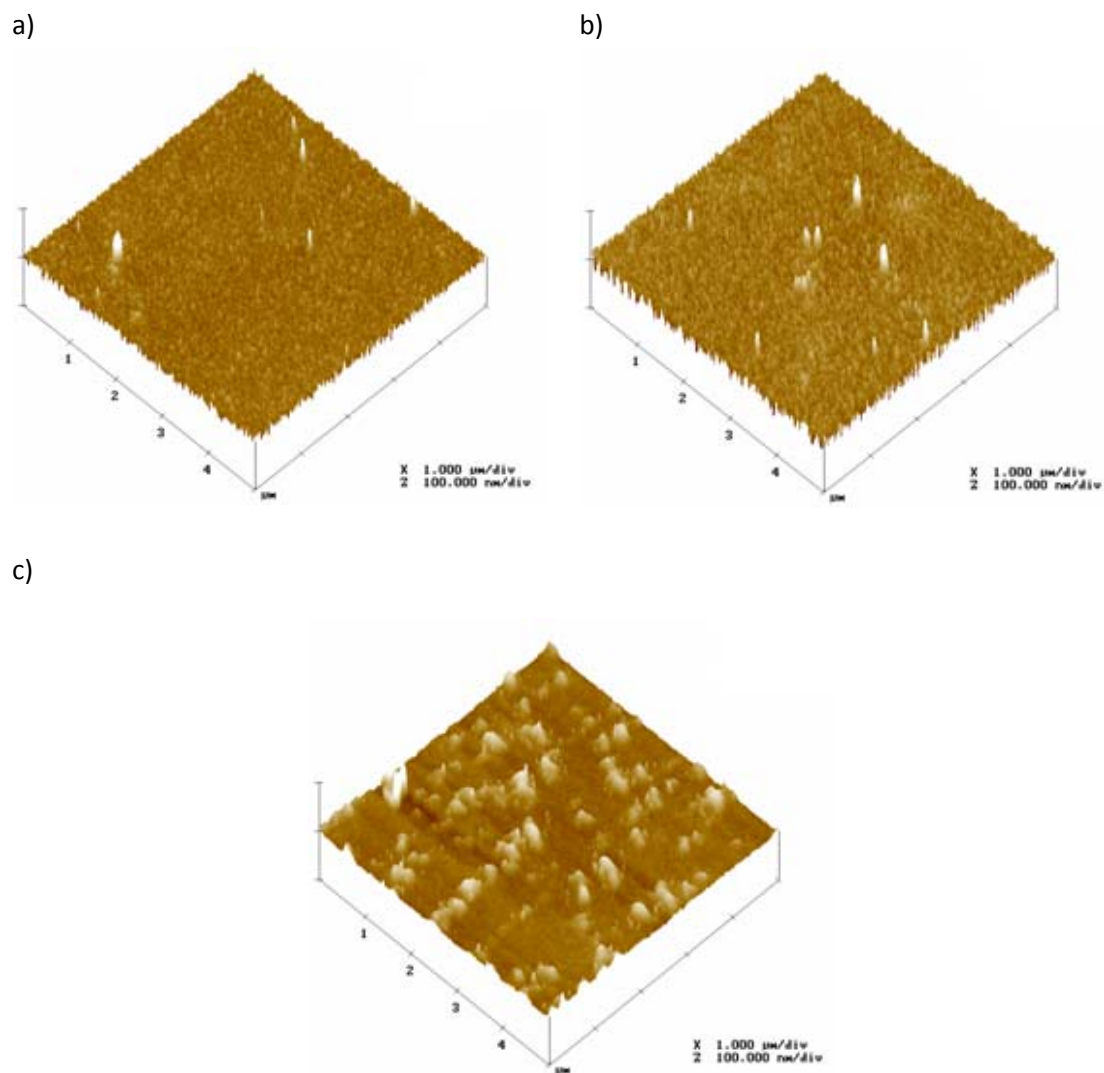
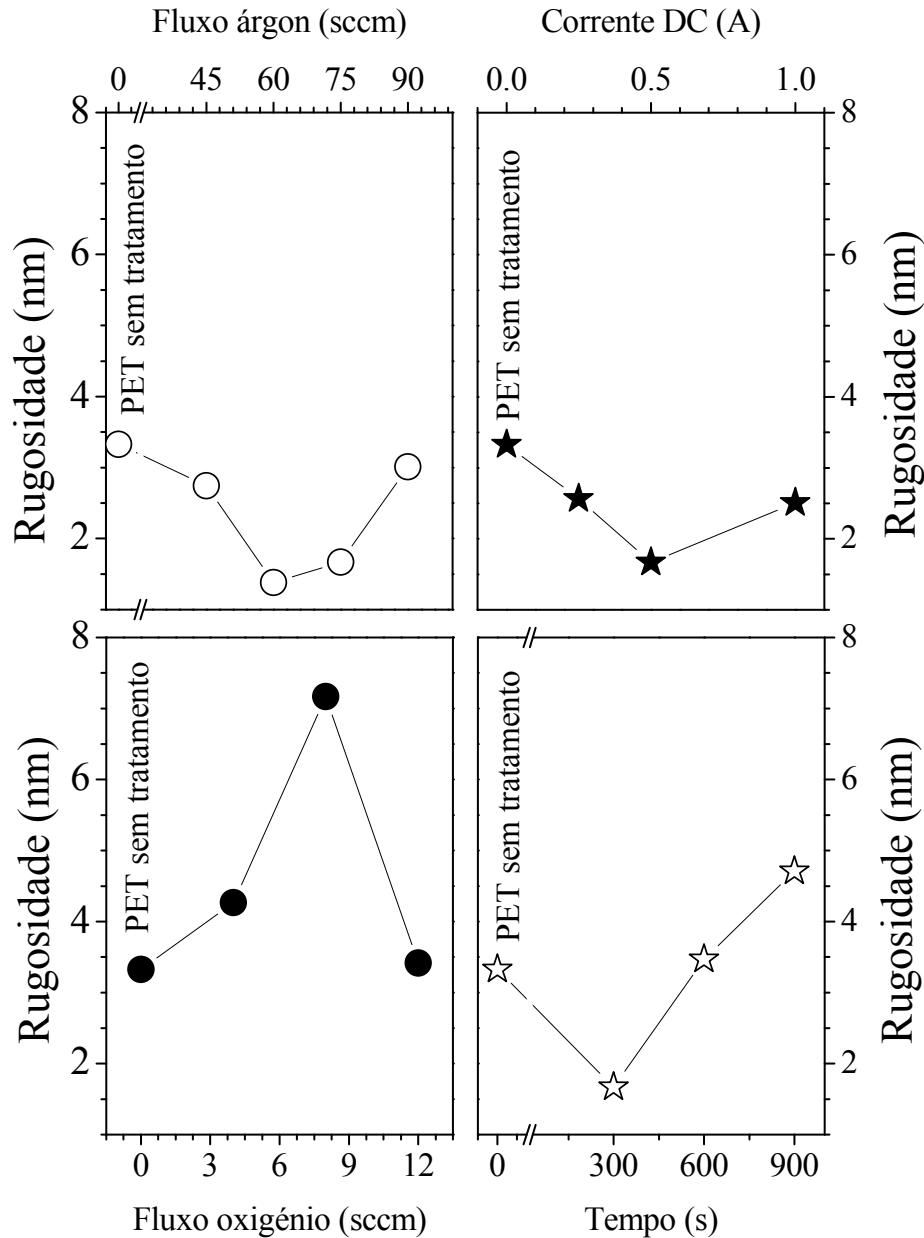


Figura 4-5: Topografia da superfície do PET para os tratamentos de oxigénio, a) fluxo de 4 sccm, b) fluxo de 8 sccm, fluxo de 12 sccm.

De forma a obter uma imagem mais precisa dos efeitos resultantes da aplicação dos diferentes tratamentos de plasma, mediram-se os valores absolutos da rugosidade média ( $R_a$ ), obtidos pelas análises de AFM. Estes valores estão representados na Figura 4-6.



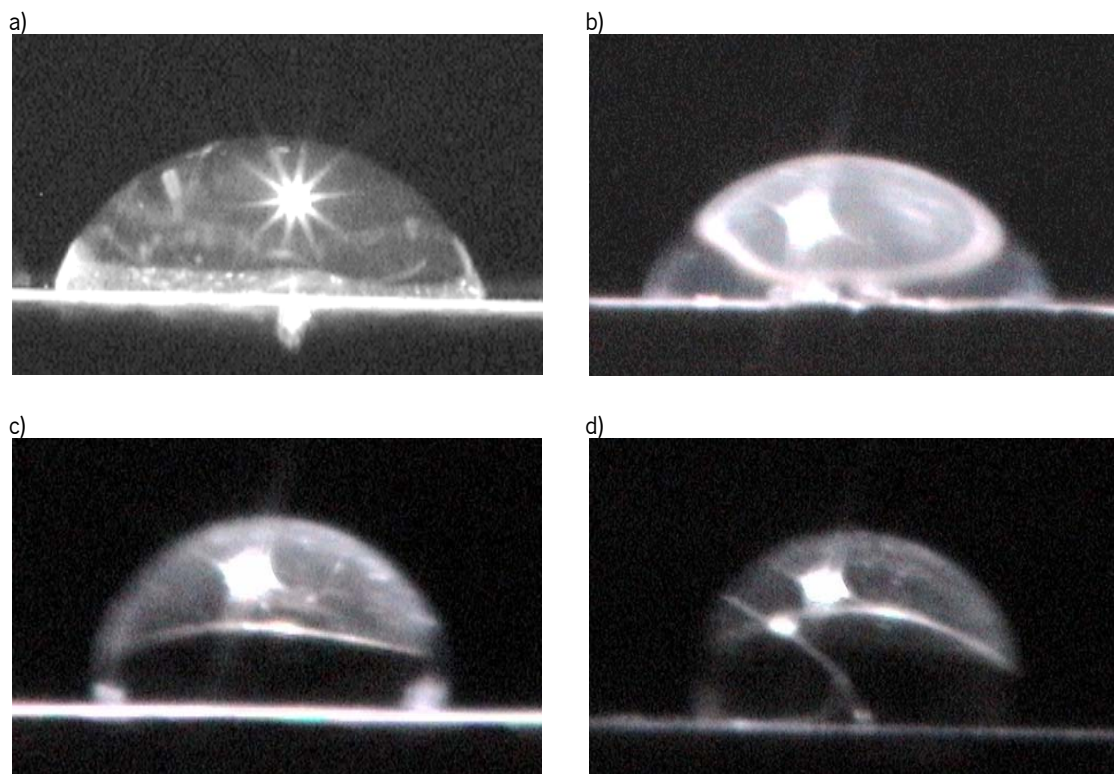
**Figura 4-6:** Evolução da rugosidade para os diferentes tratamentos, árgon, oxigénio, corrente DC e tempo; o erro máximo desta medida é de 0,2%.

A rugosidade é cerca de 3.3 nm para a amostra não tratada, sendo que, para os tratamentos com fluxos de árgon e intensidade de corrente DC variáveis, a rugosidade média diminui. No caso dos tratamentos em que a atmosfera gasosa continha oxigénio, a rugosidade aumentou para um máximo de 7.2 nm. Para os tratamentos em tempo, a rugosidade decresce para um mínimo de 1.7 nm e, de seguida, aumenta até um máximo de 4.7 nm.

## 4.2 MOLHABILIDADE DO POLÍMERO

A energia livre de superfície de um sólido pode ser determinada indirectamente através das medidas de ângulos de contacto. Por seu turno, o ângulo de contacto representa uma medida quantitativa da molhabilidade de um sólido por um determinado líquido. Esta característica da molhabilidade é determinante para assegurar uma boa adesão entre o filme fino e o polímero. O ângulo de contacto pode ser medido, produzindo uma gota de um líquido puro num sólido. Ao colocar uma gota de um líquido sobre a superfície de uma amostra, forma-se um ângulo de contacto  $\theta$  na interacção entre o líquido e o substrato. O valor deste ângulo depende da competição entre as forças de coesão líquido – líquido e as forças de adesão líquido – sólido.

A Figura 4-7 mostra uma gota de água destilada usada na avaliação do ângulo de contacto para as amostras em estudo no âmbito deste trabalho:



**Figura 4-7:** Evolução do ângulo de contacto do PET, a) PET sem tratamento, b) tratamento com 60 sccm de argon, c) tratamento com 12 sccm de oxigénio, d) tratamento com 900 s de exposição.

Como se pode ver por esta figura, os valores baixos do ângulo de contacto para o PET não tratado (Figura 4-7 a)) e tratado com argon (Figura 4-7 b)) indicam que o líquido se espalha

na superfície, ou molha bem. Por outro lado, as Figura 4-7 c) e d) mostram ainda que o comportamento evidenciado dará origem a valores mais elevados do ângulo de contacto. Como referido anteriormente, quanto menor o ângulo de contacto maior a molhabilidade, e boa molhabilidade é vulgarmente conhecida como dando origem a uma boa adesão de filmes finos ao material a revestir (polímero no presente caso).

A Figura. 4-8 apresenta a variação no ângulo de contacto dos substratos de PET para os diferentes tratamentos realizados neste trabalho. A primeira observação importante é que o valor do ângulo de contacto para o PET não tratado é de  $74.6^\circ$  e tende a aumentar com a variação do parâmetro seleccionado para cada um dos tratamentos aplicados, embora esta tendência seja particularmente notória nos tratamentos que contêm oxigénio na atmosfera do plasma. De facto, é notória uma relativa estabilidade nos valores do ângulo de contacto para a maioria das condições experimentais seleccionadas, revelando-se apenas algumas variações importantes para os valores mais elevados de fluxo nos tratamentos com árgon, assim como no que toca aos tempos de exposição e intensidade de corrente.

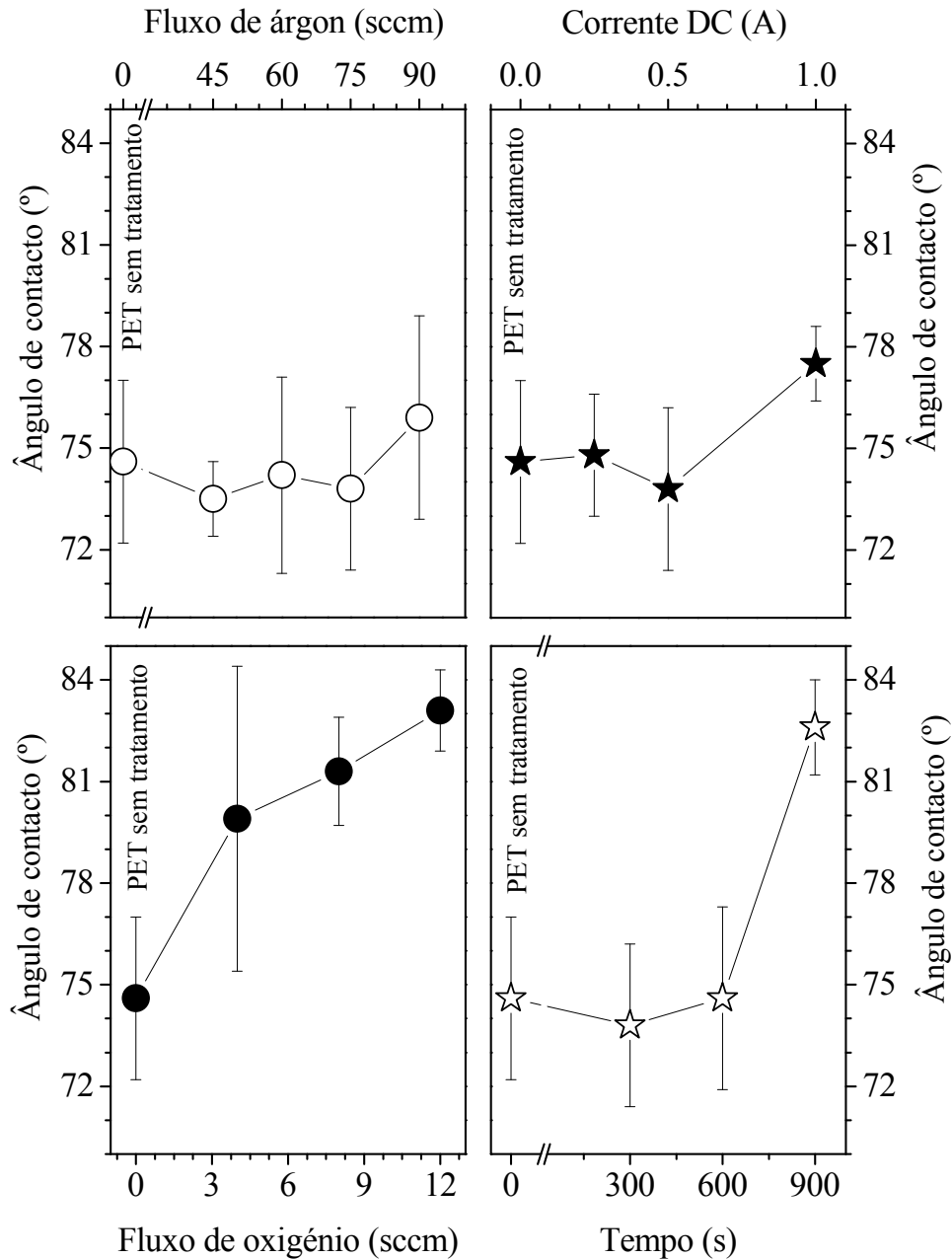


Figura. 4-8: Evolução do ângulo de contacto para todos os tratamentos da superfície do PET.

Além disso, as maiores variações no ângulo de contacto são observadas para os tratamentos que envolvem oxigénio na atmosfera do plasma, mas também naqueles que envolvem maiores tempos de exposição. Para estes dois tipos de condições (tempo e oxigénio), o ângulo de contacto aumenta de um valor inicial de 74.6° para 84°. Para os tratamentos com variações de fluxo de árgon e da intensidade de corrente, não houve mudanças significativas, verificando-se apenas um aumento para os tratamentos em que se fez uso de fluxos de árgon de 90 sccm, assim como para o tratamento com intensidade de corrente de 1 A.

Propriedades tais como molhabilidade, adesão, printabilidade, etc., dependem fortemente da energia livre superficial. Uma diminuição do ângulo de contacto reflecte que o tratamento por plasma promove alguma perda na hidrofobicidade na superfície do polímero e, consequentemente, um aumento na sua natureza hidrofílica. Esta mudança nos valores do ângulo de contacto resulta da formação de novos grupos polares hidrofílicos na superfície do polímero e, consequentemente, da variação das propriedades físicas/químicas do material tratado [15, 40-41]. Este mecanismo de tratamento/activação resulta da criação de novos grupos funcionais reactivos, que são induzidos na superfície do polímero pela acção do plasma, devido à ruptura do polímero ou remoção de hidrogénio nas moléculas mais à superfície do polímero, causado pelo bombardeamento por espécies do plasma durante o tratamento [1]. As zonas que ficam activas podem ligar-se a outros elementos reactivos, nomeadamente ao oxigénio [40]. Em muitos casos, a molhabilidade é regulada por alterações na rugosidade da superfície [42]. A equação de Wenzel ajuda-nos a descobrir a influência da rugosidade superficial no ângulo de contacto. Wenzel introduz um factor de rugosidade  $r$  na equação de Young, porque ele argumenta que, no caso da superfície de um sólido, as tensões  $\gamma_{sv}$  e  $\gamma_{sl}$  não devem ser remetidas para o espaço geométrico, mas para a actual área superficial. Tendo esta equação como ponto de partida, pode inferir-se que uma alteração na rugosidade deve ter um efeito importante no ângulo de contacto e, consequentemente, na molhabilidade da superfície [42].

De qualquer forma, e no caso do presente estudo, não podemos concluir sem margem para dúvidas que os aumentos no ângulo de contacto se devem às alterações químicas introduzidas na superfície do polímero pela interacção das espécies energéticas durante o bombardeamento (incorporação de diferentes grupos polares/não polares, entre outros, na superfície do PET), ou se esta alteração se deve somente às modificações na morfologia da superfície do polímero, nomeadamente no que diz respeito às mudanças na rugosidade, promovidas pelo mesmo bombardeamento. De facto, é conhecida a natureza não polar do PET e o bombardeamento da superfície com oxigénio, por exemplo, espera-se que promova o aumento de grupos polares, induzindo, desta forma, uma diminuição do ângulo de contacto. O efeito do bombardeamento, com gás, árgon ou oxigénio, na rugosidade superficial é um aumento da rugosidade, o que pode explicar, de certo modo, o aumento do ângulo de contacto. Esperar-se-ia, deste modo, que este aumento tornaria o PET mais hidrofóbico.

#### 4.2.1 CLASSIFICAÇÃO DOS EFEITOS RESULTANTES DOS DIFERENTES TRATAMENTOS DE PLASMA

De acordo com a norma ASTM D5946, os valores do ângulo contacto da água podem ser usados como um guia para a definição do nível de tratamento [35]. Na Tabela 4-1, mostra-se a classificação do tipo de tratamento usado neste trabalho:

**Tabela 4-1: Tipo de tratamento efectuado nos substratos de PET, de acordo com a norma ASTM D5946.**

Classificação, norma ASTM D5946	Tipo de tratamento	Tipo de tratamento experimental
> 90°	Sem tratamento	
85 – 90°	Tratamento fraco	
78 – 84°	Tratamento médio	Oxigénio
71 – 77°	Tratamento elevado	Árgon e corrente DC
< 71°	Tratamento muito elevado	Tempo de exposição ao plasma

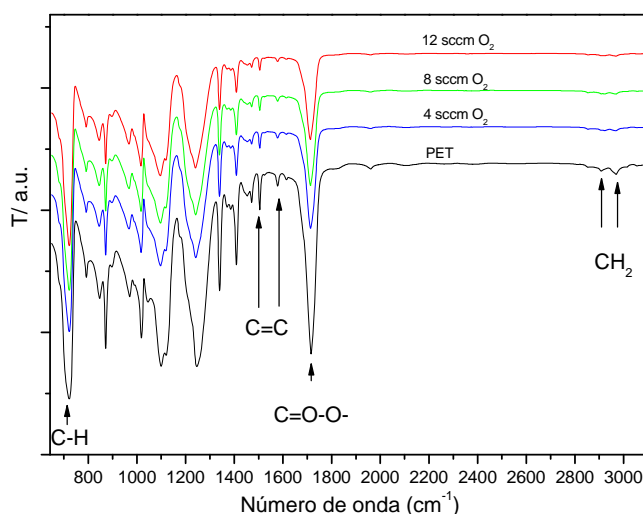
Para os tratamentos em função do tempo, o tratamento é elevado, nomeadamente no que respeita aos tratamentos de 300 e 600 s, e fraco para o tratamento a 900 s.

Comparando a evolução da rugosidade da superfície do PET, Figura 4-6, e a evolução do ângulo de contacto, Figura. 4-8, é possível afirmar que para um aumento global do ângulo de contacto há um aumento associado dos valores da rugosidade média. Por outro lado, a relação entre a superfície do PET e o ângulo de contacto parece bastante simples. Com efeito, observando a evolução do ângulo de contacto, pode considerar-se que este não é severamente afectado para os dois primeiros tratamentos por plasma de árgon e intensidade de corrente, tal como a rugosidade superficial, mas o ângulo de contacto aumenta rapidamente para os tratamentos com oxigénio e tempo de exposição ao plasma, e esta evolução é acompanhada por valores mais elevados da rugosidade para os mesmos tratamentos. É claro que, quando os iões do gás de trabalho (Ar) colidem com a superfície do polímero em estudo, a morfologia da superfície é modificada, devido ao bombardeamento iónico, que leva à remoção das primeiras camadas do material (“plasma etching”) e contaminantes (“plasma cleaning”) presentes na superfície. Por outro lado, outros fenómenos possivelmente estarão também a exercer um papel importante. Um desses factores poderá estar relacionado com as próprias alterações no ambiente químico à superfície dos polímeros, que poderão também elas estar relacionadas com

o próprio bombardeamento. De forma a verificar de que modo este poderá ser, de facto, um parâmetro a levar em linha de conta, realizaram-se medidas de FTIR.

### 4.3 ALTERAÇÕES QUÍMICAS E ESTRUTURAIS

Da análise da rugosidade superficial do PET para os diferentes tratamentos, verificou-se que as maiores alterações ocorreram, tal como antecipámos, para os tratamentos que continham oxigénio no plasma. Deste modo, procedeu-se a uma análise de FTIR, para verificar se as alterações na rugosidade foram acompanhadas de alterações químicas. A Figura 4-9 mostra o espectro de FTIR-ATR dos filmes de PET para os vários fluxos de oxigénio. Como se pode ver, o tamanho das bandas de absorção é inversamente proporcional ao fluxo, isto é, o aumento do fluxo de oxigénio é acompanhado por uma diminuição na intensidade das bandas de absorção.



**Figura 4-9: Espectro de FTIR-ATR do PET para os tratamentos com oxigénio.**

O filme de PET foi caracterizado exaustivamente por Nasef e co-autores [41]. De acordo com as conclusões destes investigadores, as bandas fortes a 1740 e 730  $\text{cm}^{-1}$  representam as vibrações de estiramento do C=O-O-, e as bandas de absorção a 2872 e 2951  $\text{cm}^{-1}$  representam os modos de vibração de estiramento simétricos e antisimétricos do CH<sub>2</sub>, grupo do



etileno, respectivamente [41]. A presença do anel do benzeno nos filmes de PET é estabelecido pelas vibrações de estiramento do =C–H a  $3049\text{ cm}^{-1}$  e as vibrações de estiramento do C=C a  $1503$  e  $1598\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente [41]. A paradistribuição dos anéis de benzeno é representada pela banda  $859\text{ cm}^{-1}$ . As bandas  $760$  e  $690\text{ cm}^{-1}$  representam a deformação para fora do plano do C-H. A banda de absorção  $2977\text{ cm}^{-1}$  é subscrita pelo estiramento simétrico do –CH– do poliestireno [41].

Os espectros de infravermelho não apresentam variações significativas que reflectam variações específicas na superfície do material. Observa-se apenas uma diminuição generalizada da intensidade nas amostras tratadas em todos os comprimentos de onda relacionada com o aumento da rugosidade.

O ângulo de contacto da gota de água muda devido à textura física da rugosidade na superfície. No entanto, o ângulo de contacto apresenta um aumento global. Este facto indica a formação de novos grupos hidrofóbicos promovidos pelos tratamentos de plasma usados. Pode-se concluir que o aumento do ângulo de contacto é obtido com um maior fluxo de gás de trabalho ou maior tempo de exposição, e esta mudança talvez seja promovida por uma activação mais pronunciada da superfície do polímero pelos mecanismos anteriormente explicados. É de notar que, durante a fase de tratamento/activação, houve um ligeiro aumento na temperatura nos substratos poliméricos (um aumento na temperatura, desde a temperatura ambiente até cerca de  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ . De referir que a medida de temperatura foi feita com o auxílio de um termopar, que se encontrava a uma distância de cerca de  $4\text{ cm}$  do porta amostras. Daqui resulta que a temperatura real do polímero durante o tratamento poderá ter sido relativamente superior a este valor, não sendo, contudo, de esperar que atingisse valores que pudessem, eventualmente, colocar em perigo a sua consistência). Este aumento na temperatura, associado com o bombardeamento, por si só tem influência na estrutura dos polímeros. Para clarificar se estas mudanças são devidas apenas a factores químicos e não a mudança na cristalinidade do polímero (resultantes de temperaturas relativamente elevadas), foram feitas medidas de difracção de raios-X (XRD), num difractómetro convencional *Philipps PW 1710*, às amostras de PET submetidas ao tratamento de fluxo de oxigénio, por apresentarem a maior alteração na rugosidade média.

A Figura 4-10 ilustra o difractograma resultante da análise de XRD das amostras de PET não tratado e para os tratamentos de superfície com oxigénio:

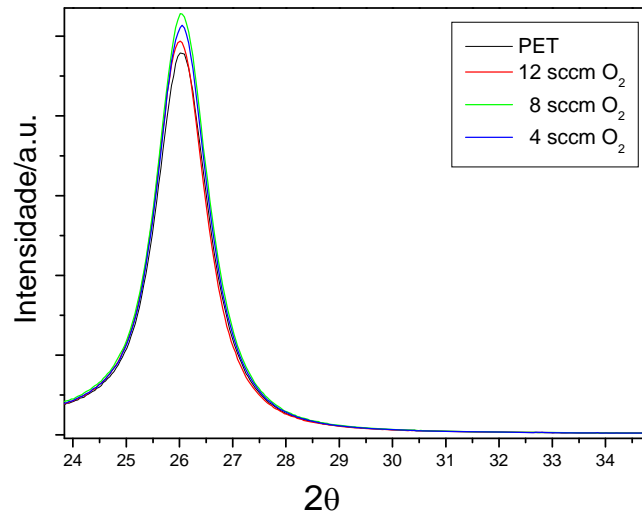


Figura 4-10: Medidas de XRD do PET para os tratamentos de oxigénio.

Com esta análise fica claro que não houve alterações significativas na posição do pico de difracção principal, nem mudanças importantes na intensidade dos mesmos, excepto para o tratamento com 8 sccm de oxigénio, quando comparado com o substrato de PET não tratado. Este último facto pode indicar que existe um possível e ligeiro aumento no grau de cristalinidade na superfície do filme de PET, depois do tratamento.

Com a determinação da área, através do software *Origin* com um ajuste Gaussiano, do difractograma resultante da análise de XRD, Figura 4-11, foi observado um aumento pouco significativo na razão,  $R$ , das áreas obtidas para o PET, com e sem tratamento, Tabela 4-2.

$$R = \frac{\text{área obtida com tratamento de oxigénio}}{\text{área obtida sem tratamento de oxigénio}} \quad 4.3.1$$

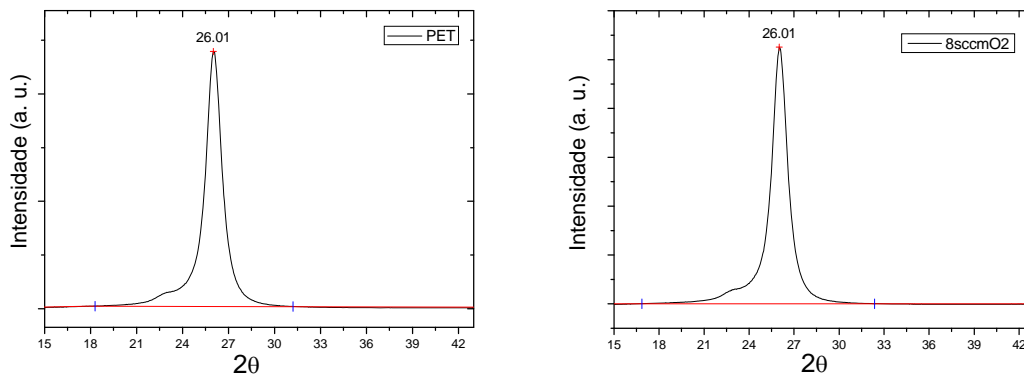


Figura 4-11: Método de obtenção das áreas dos espectros de XRD do PET para os tratamentos de oxigênio.

Estes resultados (Tabela 4-2) vêm indicar um ténue aumento na cristalinidade superficial do PET. Assim sendo, fica claro que as variações de ângulos de contacto, assim como de rugosidade, são devidas, essencialmente, às alterações químico-morfológicas.

Tabela 4-2: Valores obtidos das áreas dos espectros de XRD do PET para os tratamentos com oxigênio.

Fluxo O <sub>2</sub>	Área	2θ	Largura a meia altura (2θ)	R
0 sccm	$1.86 \times 10^5$	26.01	1.39	1.00
4 sccm	$1.95 \times 10^5$	26.05	1.40	1.05
8 sccm	$2.03 \times 10^5$	26.01	1.45	1.09
12 sccm	$1.80 \times 10^5$	26.01	1.36	0.97

## 4.4 PROPRIEDADES MECÂNICAS

Medidas mecânicas quase estáticas foram realizadas em todas as amostras para verificar se as propriedades do polímero se mantinham inalteradas depois dos tratamentos superficiais por plasma.

Independentemente do tipo de tratamento de superfície em questão, as curvas obtidas ilustram uma grande similaridade, mesmo quando comparadas com as obtidas no material não tratado. As curvas de tensão - deformação mostram serem lineares até cerca de 8 % de deformação do polímero, seguida por uma deformação plástica.

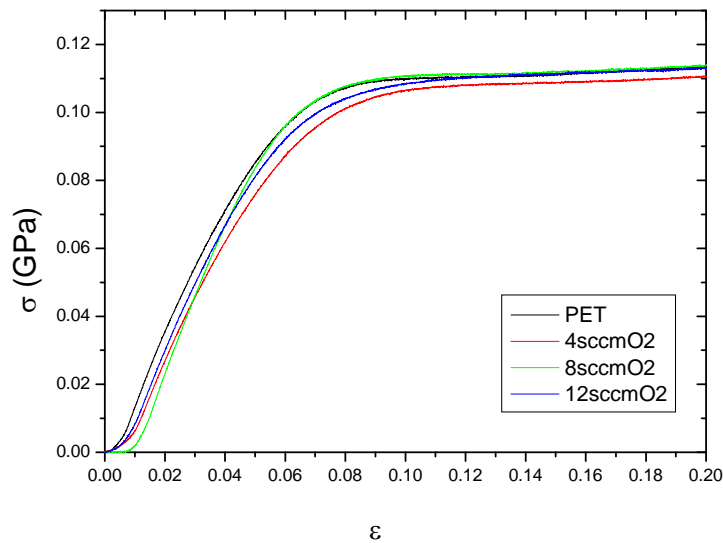


Figura 4-12: Medidas mecânicas do PET.

O módulo de Young e tensão de cedência do PET sem tratamento é 2.1 GPa e 109.4 MPa, respectivamente (Figura 4-12). Revelando uma vez mais a quase inexistência de alterações no material volumétrico, e tendo em conta o erro experimental, estes valores não se alteram para os diferentes tratamentos. Por outro lado, a tensão e deformação de ruptura vão diminuindo com o aumento dos diferentes tratamentos da superfície. De facto, o que acontece é que as amostras partem junto das amarras e não no centro das mesmas, Figura 4-13, indicando que o aumento do tratamento da superfície produz defeitos na superfície da amostra, o que, durante o processo de estiramento para grandes deformações, vai originar a ruptura da amostra junto das amarras, devido às forças de compressão e de tracção existentes nas amarras.

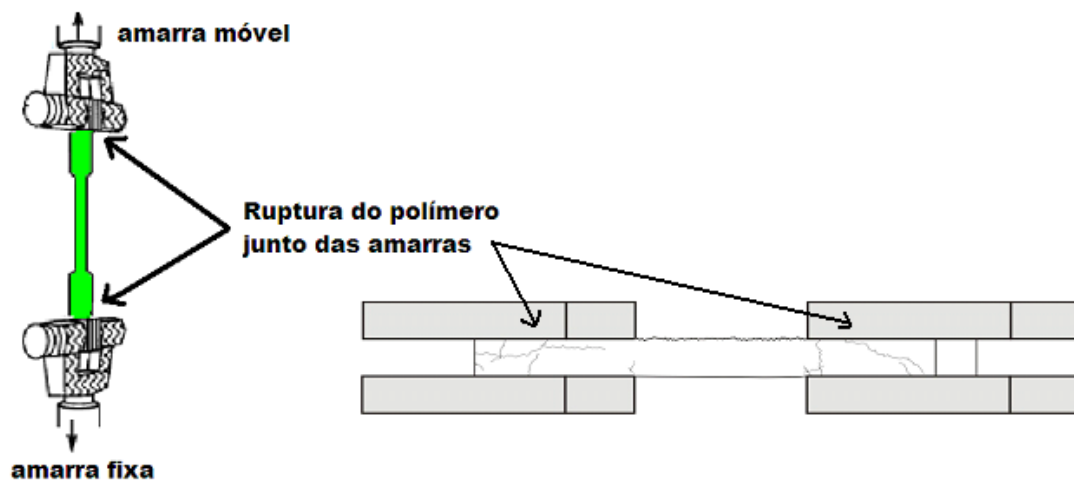


Figura 4-13: Esquema da ruptura do polímero junto das amarras.

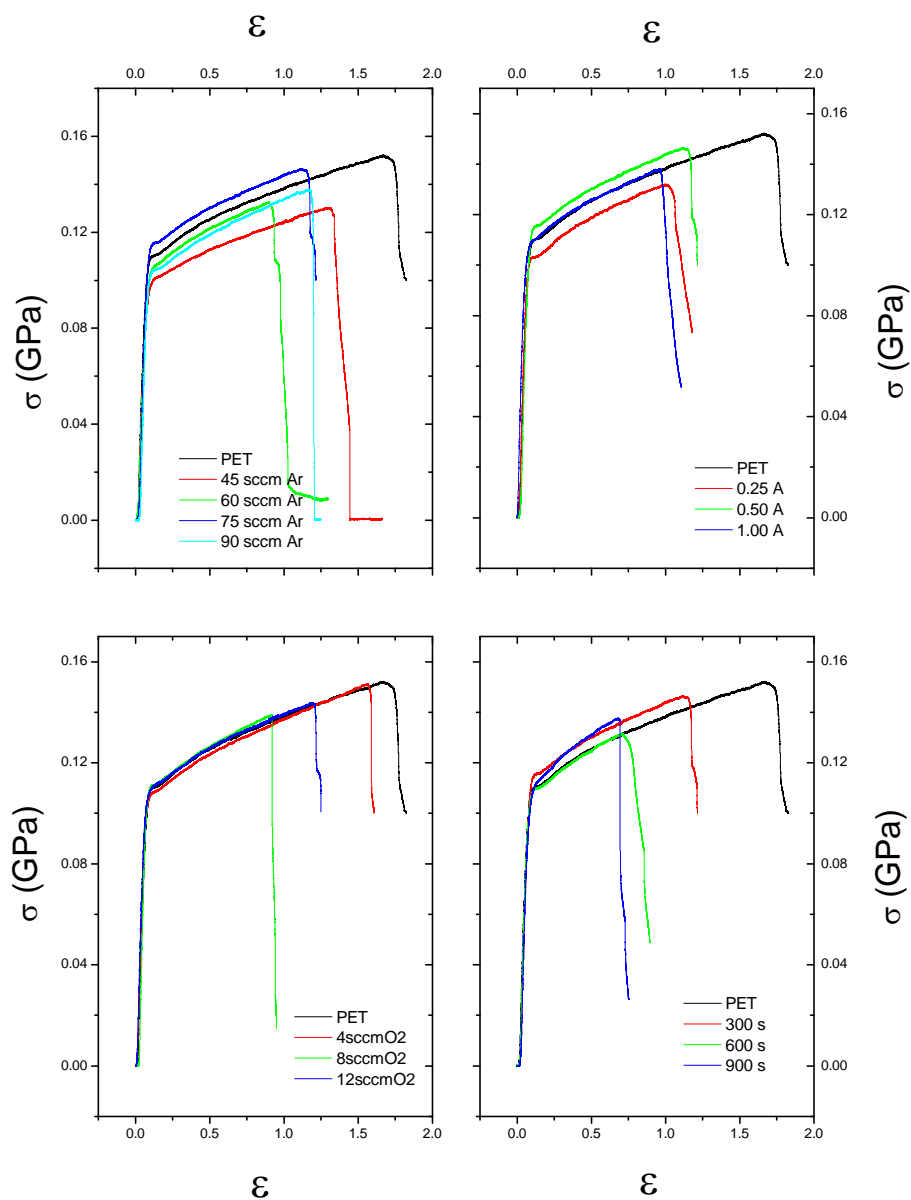


Figura 4-14: Medidas mecânicas do PET.

Do conjunto de resultados obtidos nos testes mecânicos (quase estáticos), pode concluir-se que os diferentes tratamentos afectam apenas a superfície do polímero, com praticamente nenhum efeito relevante sobre as propriedades mecânicas do polímero a baixas medidas de deformação.

## 4.5 REVESTIMENTOS DOS SUBSTRATOS POLIMÉRICOS

Após a caracterização das superfícies poliméricas, procedeu-se à deposição de filmes de TiN sobre os substratos de PET. De forma a estender o leque de possíveis aplicações, os tratamentos otimizados nas primeiras fases deste trabalho foram também aplicados a polímeros de PVDF e PC. Com esta extensão dos tratamentos a estes dois polímeros, alargou-se significativamente o tipo de possibilidades de aplicações, nomeadamente no que toca a sensores em bases flexíveis.

A preparação das amostras revestidas foi realizada em dois passos distintos. O primeiro passo consistiu em activar/modificar a superfície do polímero com base nos resultados que maior efeito produziam na superfície do polímero, ou seja, o fluxo de argon foi de 75 sccm, o tempo de exposição foi de 900 s, a corrente foi de 1 A e o fluxo de oxigénio foi 0 sccm. O segundo passo consistiu na deposição do filme de TiN. As condições de deposição do filme de TiN foram: fluxo de azoto de 5 sccm e a corrente no alvo de Ti foi de 1.5 A, durante 900 s, numa atmosfera de argon de 60 sccm [39].

Estas condições dizem respeito a um processo de optimização que levamos a cabo previamente nestas deposições. Os ensaios realizados tinham como objectivo depositar um filme de TiN estequiométrico (50 % at. de cada um dos elementos), com uma resistividade relativamente baixa (na ordem das dezenas ou poucas centenas de  $\mu\text{m}\Omega.\text{cm}$ ) e de elevada densidade (compactação dos átomos – utilização de polarização durante o crescimento dos filmes: *bias*).

Para quantificar a aderência do filme de TiN sobre os substratos poliméricos, foi utilizado o teste de adesão, Figura 3-17. Devido à espessura dos filmes de TiN, não é possível arrancar o filme directamente do polímero, isto é, agarrar uma pinça ao polímero e a outra ao filme fino; então teve que se recorrer à utilização de uma fita-cola da marca Sicadgroup MSK 6143 SOFFIETTO, para separar o filme do polímero. Para validar esta medida de aderência, tem que se ter assegurado que a separação se dá apenas entre o filme de TiN e o polímero. Para isso, usaram-se os dois métodos descritos anteriormente, *peeling* e norma ASTM – D3359 – 97. Ambos os métodos têm por objectivo a remoção do filme fino do substrato. Pelo teste de *peeling* a 90°, obtém-se, quantitativamente, o valor da força exercida para a remoção do filme; pela norma ASTM – D3359 – 97, obtém-se, qualitativamente, a percentagem de filme removido

numa determinada área previamente desenhada no conjunto filme+polímero. Este desenho consiste em “cortar” o filme, formando um quadriculado com linhas igualmente espaçadas.

A Figura 4-15 ilustra o quadriculado desenhado, nas amostras de polímero (PET) revestidas com o filme de TiN. O quadriculado tem dimensão  $1 \times 1 \text{ mm}^2$ , efectuado de acordo com a norma ASTM – D3359 – 97.



Figura 4-15: Quadriculado para o ensaio de *peeling*.

A Figura 4-17 ilustra o resultado da análise de adesão das amostras de PET pela norma ASTM – D3359 – 97. A velocidade de remoção da fita-cola no teste de adesão foi conseguida através de um puxão rápido e manual da fita.

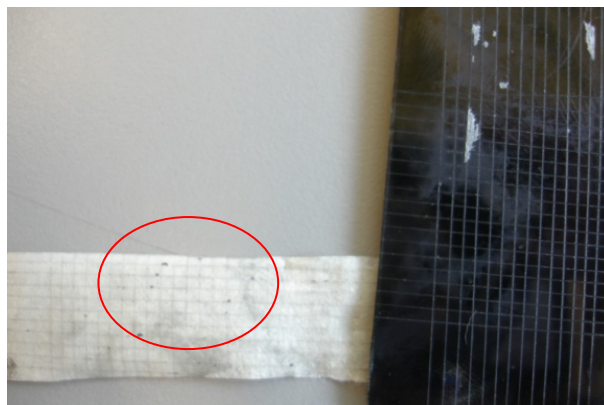


Figura 4-16: Ensaio de adesão para o PET pelo método ASTM – D3359 – 97.

A Figura 4-17 e a Figura 4-18 ilustram o resultado da análise de adesão das amostras de PET no teste de *peeling* a  $\theta = 90^\circ$ . A velocidade de remoção da fita-cola no teste de adesão foi de 5 mm/min.



Figura 4-17: Ensaio de adesão para o PET pelo método de *peeling* a  $\theta = 90^\circ$ .

Nestas condições de activação/deposição, a aderência do filme ao substrato é muito forte, não sendo possível remover o filme fino, quer pelo método ASTM, quer pelo teste *peeling*. Para as superfícies tratadas como para as não tratadas, não se verificou uma remoção clara do filme, apenas se observou uma mancha mais escura na fita-cola, depois de removida nos filmes em que não se aplicou o tratamento superficial do polímero, Figura 4-17. Quantitativamente, o que se verificou foi que a adesão da fita-cola utilizada ao filme foi inferior à adesão do filme ao polímero, não se conseguindo, deste modo, quantificar a força de adesão do filme ao polímero. A Figura 4-18 mostra a força exercida para remover a fita-cola do filme, mas estes resultados apenas prenunciam a força de adesão da fita-cola ao filme de TiN.

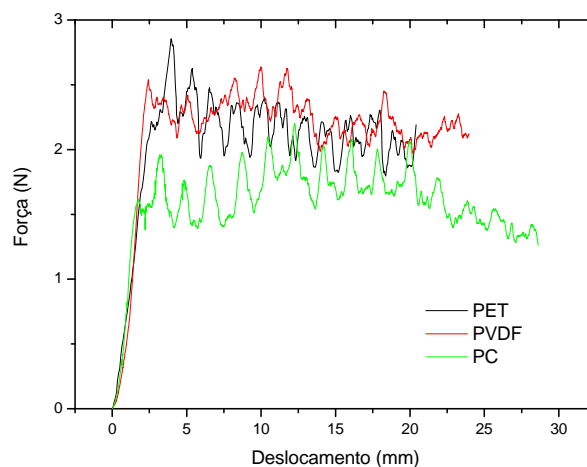
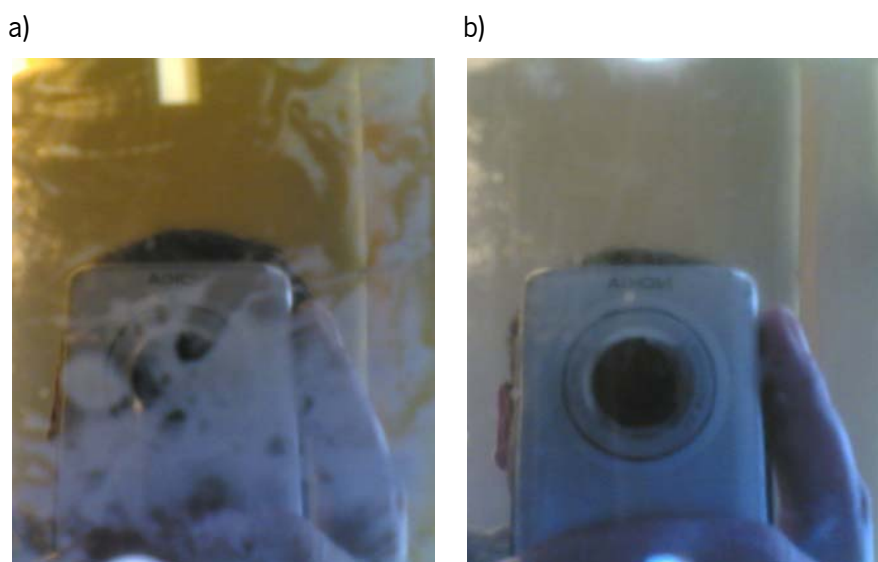


Figura 4-18: Resultados dos ensaios de *peeling*  $\theta = 90^\circ$ .



Estes resultados indicam que, apesar de a adesão do filme ao polímero ser qualitativamente elevada, o aspecto final da superfície revestida pelo filme de TiN com e sem tratamento (e produzidos em simultâneo) são diferentes. A maior diferença observada é que, nos substratos sem tratamentos, o filme de TiN ficou baço, enquanto que, para os substratos tratados, os filmes ficaram com um aspecto espelhado, limpo e sem defeitos. Na Figura 4-19, temos uma imagem tirada com uma câmara à superfície das amostras e vê-se este efeito da activação/modificação da superfície do polímero. Este resultado deve-se ao facto de, com os tratamentos superficiais, com diferentes atmosferas gasosas, se ter provocado uma clara modificação na rugosidade superficial do polímero e, consequentemente, uma limpeza da superfície, bem como uma clara diminuição, até mesmo uma remoção total, dos defeitos provenientes do processo de produção dos polímeros. Tais condições originaram uma deposição do filme de TiN mais uniforme.



**Figura 4-19: Aspecto dos filmes de TiN no substrato de PET, a) sem tratamento, b) com tratamento.**

Para verificar estas diferenças no aspecto dos filmes depositados, realizaram-se medidas de SEM às amostras com um microscópio da Leica Cambridge S360, com a energia de 10 kV.

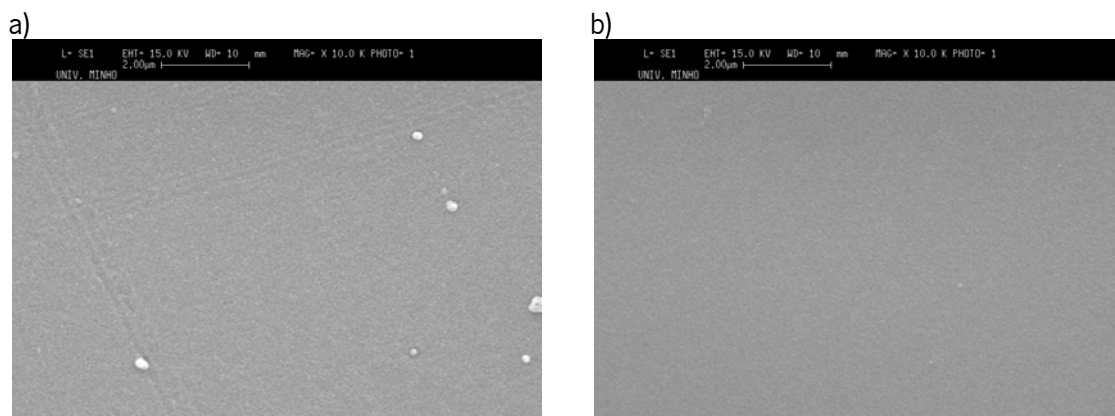


Figura 4-20: Imagens superficiais do filme de TiN no substrato de PET, a) sem tratamento e b) com tratamento, ampliação 10000X.

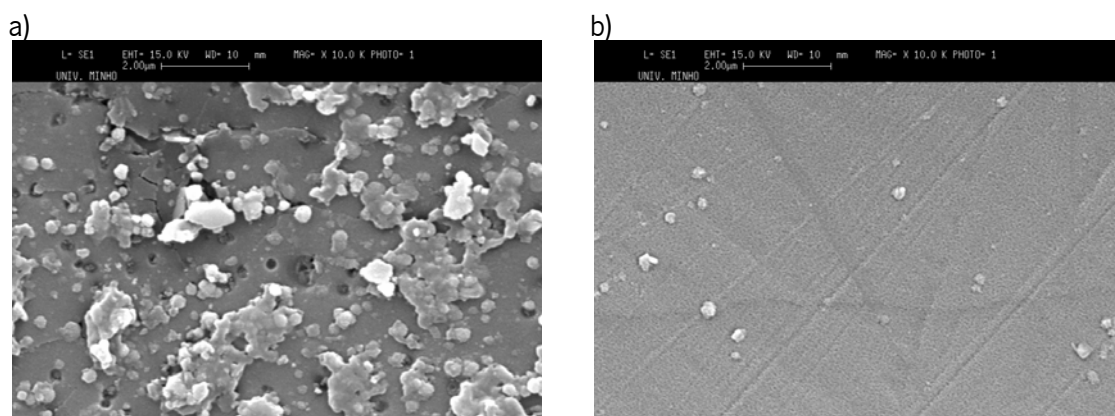


Figura 4-21: Imagens superficiais do filme de TiN no substrato de PC, a) sem tratamento e b) com tratamento, ampliação 10000X.

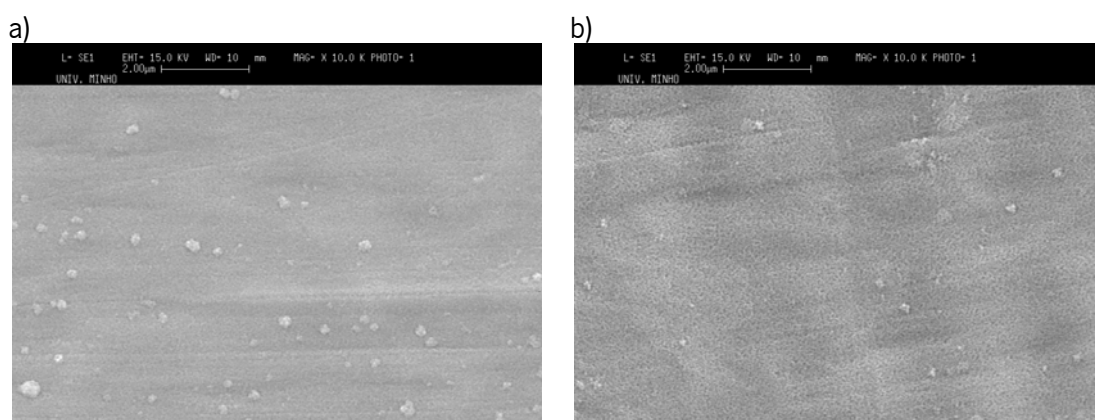
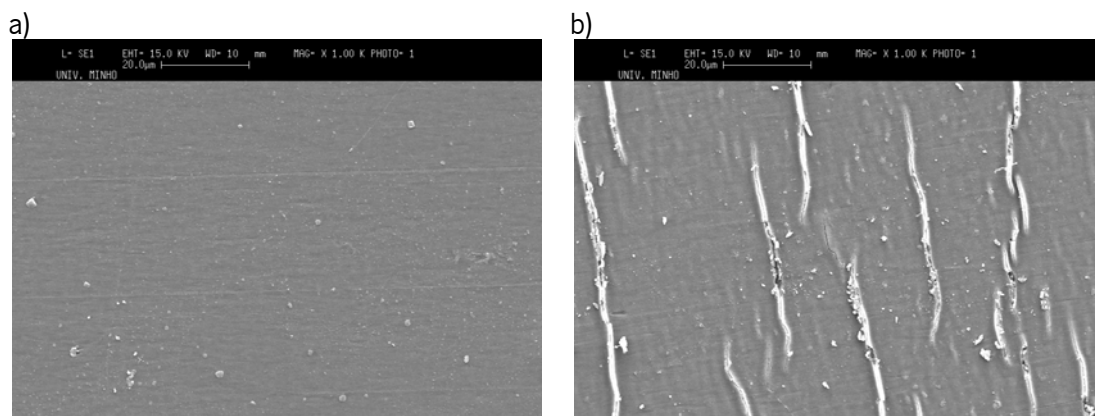


Figura 4-22: Imagens superficiais do filme de TiN no substrato de PVDF, a) sem tratamento e b) com tratamento, ampliação 10000X.

Tal como se verificou por AFM, a amostra do PET com a superfície não tratada apresenta alguns riscos que não desaparecem com a deposição do filme de TiN, mas, por outro lado, desaparecem com o efeito do tratamento. Quando se aplica o mesmo tratamento utilizado no PET aos polímeros de PC e PVDF, o efeito é muito diferente, devido às diferentes características físico-químicas das superfícies destes polímeros.

No PC, verifica-se claramente que o PC sem tratamento tem muitas impurezas e uma estrutura muito irregular do filme de TiN. Quando se aplica o tratamento, o filme fica uniforme, mas ainda apresenta alguma sujidade, ou seja, o tratamento com fluxo de árgon de 60 sccm, o tempo de exposição foi de 900 s, e corrente foi de 1 A modifica a superfície do PC, tal como no PET, mas não é suficiente para a tornar completamente homogénea, como aconteceu no PET. Por outro lado, quando se aplica este tratamento ao PVDF, o comportamento é novamente diferente. A superfície sem tratamento apresenta alguma heterogeneidade que não desaparece com o tratamento, verificando-se inclusive que a superfície fica mais irregular depois de tratada. Ao contrário do PET e do PC, o filme de TiN depositado na superfície do PVDF, nestas condições de deposição, apresenta algumas fissuras, Figura 4-23, que se devem ao facto de, durante o tratamento e deposição do filme fino, a temperatura no interior da câmara aumentar para cerca de 60 °C. Este aumento de temperatura associado ao tempo de exposição que o PVDF esteve a esta temperatura provocou uma mudança dimensional no PVDF [43] que originou as fracturas do filme de TiN no PVDF, Figura 4-23.



**Figura 4-23: Fractura do filme de TiN no substrato de PVDF, a) sem tratamento e b) com tratamento, ampliação 1000X.**

Para evitar que isto acontecesse, o tratamento de superfície do polímero de PVDF e a deposição de TiN foram realizados no mesmo ensaio de vácuo, mas separados no tempo, mantendo as mesmas condições anteriormente descritas, permitindo, deste modo, que no interior da câmara não houvesse aumentos significativos de temperatura que pudessem degradar o PVDF. Deste modo, durante o processo de *etching* e deposição do filme de TiN, a temperatura no interior da câmara não ultrapassou os 45 °C. Depois do processo de activação/remoção da superfície do polímero, deixou-se a temperatura baixar até à temperatura ambiente e só depois foi realizada a deposição do filme de TiN.

## 4.6 APLICAÇÃO

Os filmes finos multifuncionais representam uma das áreas emergentes na ciência e tecnologia de filmes finos. Esta área tem vindo a ganhar importância nos últimos anos, sendo motivo de diversos trabalhos de investigação aplicada a um número crescente de possíveis aplicações. Tendo em conta que os plásticos estão, progressivamente, a substituir diversos tipos de materiais metálicos num grande número de aplicações, o seu revestimento com um filme fino permitirá superar alguns dos seus maiores inconvenientes (por exemplo, os circuitos eléctricos impressos em substratos poliméricos).

Hoje em dia, a investigação na área das energias renováveis tem aumentado, exponencialmente, no desenvolvimento e interesse dos investigadores. Uma das finalidades da utilização destes polímeros, PET e PC, prende-se com o aumento da procura de novos materiais que substituam, por exemplo, o vidro na construção de células solares flexíveis. Ter um polímero que conjugue uma boa transmissão no espectro do visível e, ao mesmo tempo, permita uma boa adesão de um filme fino condutor (na maioria dos casos, condutor e transparente) é um desafio enorme. Neste trabalho, demonstrou-se que qualquer um dos polímeros em estudo, com estes tratamentos, garante uma boa adesão e uniformidade dos filmes condutores, neste caso, o TiN.

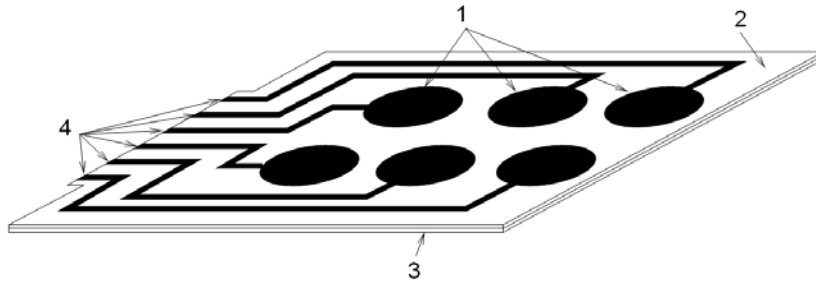
Do ponto de vista tecnológico, as propriedades piezoeléctricas e ferroeléctricas presentes no PVDF têm feito deste um alvo de intensos estudos, desde os anos sessenta [44]. É um material de particular interesse científico e tecnológico, uma vez que consegue combinar as características de um plástico com as de um elemento piezoeléctrico e piroeléctrico, além de

apresentar uma excelente combinação de processabilidade, resistência mecânica, resistência a agentes químicos, leveza, moldabilidade, baixo custo de produção e de ser quimicamente inerte. Relativamente aos materiais cerâmicos, é flexível, de baixa densidade, aproximadamente  $1,9 \text{ g/cm}^3$ , e facilmente produzido na forma de filmes finos, enquanto que os cerâmicos são quebradiços, rígidos e densos. São estas propriedades que qualificam o PVDF para as inúmeras aplicações tecnológicas [45]. Tendo em linha de conta as propriedades do PVDF e da sua estrutura, morfologia, composição e do tipo de ligação química existente entre os seus constituintes, permitiu a aplicação prática de dispositivos revestidos com TiN, Figura 4-26, fornecendo novas áreas de aplicação e os critérios para o *design* de novos dispositivos e a sua aplicação.

#### 4.6.1 TECLADO PIEZOELÉCTRICO FLEXÍVEL

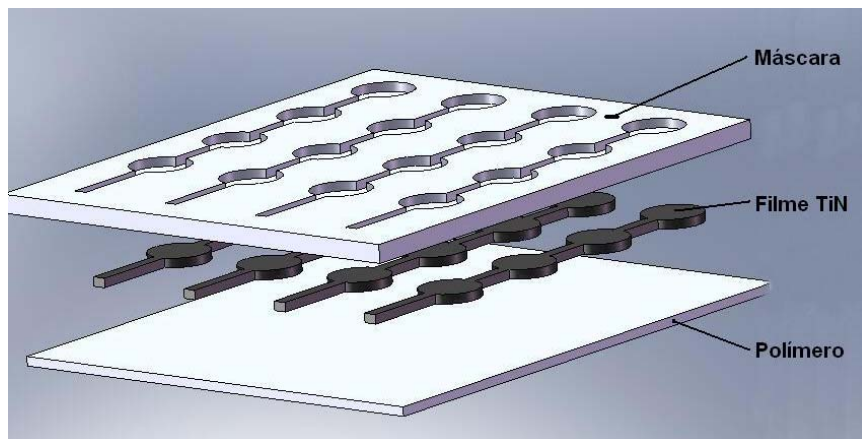
Genericamente, um teclado é um dispositivo formado por um conjunto de interruptores ou teclas, em que é gerado um sinal eléctrico, quando é aplicada uma pressão mecânica numa das suas teclas. A partir desta definição genérica, pode chamar-se teclado a qualquer dispositivo constituído por interruptores de pressão. Os teclados são dos dispositivos mais utilizados como sistemas de interacção homem – máquina. Para a maioria das aplicações, são necessários teclados de pequenas dimensões, baixo peso, alta fiabilidade, insensibilidade a interferências electromagnéticas e baixo custo de fabrico. Dependendo da aplicação, pode ser necessário seguir critérios estéticos, como, por exemplo, a cor, transparência ou presença/ausência de movimento e som das teclas.

A Figura 4-24 mostra a constituição do teclado piezoeléctrico, transparente e flexível, baseado no PVDF, onde são vistos os eléctrodos que formam as teclas (1) ao serem colocados em cima do filme piezoeléctrico (2). Por baixo do filme piezoeléctrico (2), é colocado o eléctrodo de massa geral ou para cada tecla (3). As ligações aos eléctrodos que formam as teclas (1) convergem num dos lados do teclado e estão disponíveis para se efectuar a ligação ao circuito nos pontos (4). Os eléctrodos são construídos a partir de materiais condutores que poderão ser ou não transparentes (no presente estudo são eléctrodos de TiN).



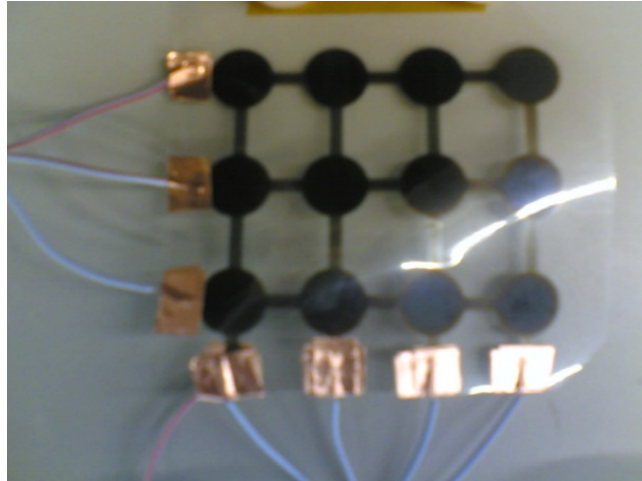
**Figura 4-24: Esquema da constituição de um teclado piezoelétrico.**

Os contactos eléctricos foram depositados no filme de material polimérico de PVDF por pulverização catódica, nas condições anteriormente descritas (subcapítulo 4.5). No modo mais convencional, recorre-se a uma máscara com o desenho dos contactos das teclas e das suas ligações, Figura 4-25:



**Figura 4-25: Esquema de formação das teclas por pulverização catódica.**

A Figura 4-26 mostra o resultado final do teclado funcional com as correspondentes teclas e ligações:



**Figura 4-26: Teclado piezoelétrico flexível de PVDF.**

As principais vantagens deste teclado, relativamente aos existentes no mercado, residem, fundamentalmente, na facilidade de processamento, fiabilidade, durabilidade, a sua flexibilidade e o facto de terem uma boa resistência mecânica e química. Outras vantagens são a possibilidade de utilização de apenas um filme piezoelétrico e a possibilidade de utilização de contactos metálicos transparentes ou não.

## 5. CONCLUSÃO

Tendo em conta o objectivo principal deste trabalho, modificação/activação e ou uniformização da superfície do polietileno tereftalato (PET), utilizando diferentes atmosferas (gás), diferentes correntes e diferentes tempos de exposição no reactor de plasma PVD, com o objectivo de os utilizar em diferentes aplicações, conclui-se que, de acordo com a norma ASTM D5946, os valores de ângulo de contacto obtidos indicam que o nível de tratamento para os tratamentos com argon e corrente DC é elevado ( $71 - 77^\circ$ ) e para os tratamentos com oxigénio é médio ( $78 - 84^\circ$ ); para os tratamentos em função do tempo, o tratamento é elevado para os tratamentos de 300 e 600 s e médio para o tratamento de 900 s.

Da evolução da rugosidade da superfície do PET e da evolução do ângulo de contacto, é possível concluir que, para um aumento global do ângulo de contacto, há um aumento associado na rugosidade média. O ângulo de contacto não é severamente afectado para os dois primeiros tratamentos por plasma de argon e corrente DC, tal como a rugosidade superficial, mas o ângulo de contacto aumenta rapidamente para os tratamentos de oxigénio e tempo e esta evolução é acompanhada por valores mais elevados da rugosidade para os mesmos tratamentos.

Por FTIR-ATR, verificou-se que não existem variações significativas na química da superfície, excepto que o tamanho das bandas de absorção é inversamente proporcional ao fluxo de oxigénio e ao aumento da rugosidade.

Por XRD, verificou-se que não houve alterações na posição do máximo de intensidade ( $2\theta = 26.01^\circ$ ), nem mudanças significativas na intensidade dos mesmos, excepto para o tratamento com 8 sccm de oxigénio, em que o rácio das áreas dos picos é de 1.09; isto, possivelmente, indica um maior grau de cristalinidade na superfície do filme de PET, depois do tratamento.



As propriedades mecânicas dos substratos não se alteraram, independentemente do tratamento da superfície. Todas as curvas mostraram-se entre elas similares ao material sem tratamento: as curvas de tensão - deformação mostraram ser lineares até cerca de 8 % da deformação do polímero, seguindo-se uma deformação plástica. O módulo de Young e a tensão de cedência do PET sem tratamento é 2.1 GPa e 109.4 MPa, respectivamente. Dentro do erro experimental, estes valores não se alteraram para os diferentes tratamentos.

Para os filmes de TiN, nas condições de deposição:

- *Etching*: fluxo de árgon de 75 sccm, tempo de exposição de 900 s, corrente de 1 A e o fluxo de oxigénio de 0 sccm;
- Filme de TiN: fluxo de azoto de 50 sccm, a corrente no alvo de Ti foi de 1.5 A, durante 900 s,

a aderência do filme ao substrato é muito forte. Tanto pelo método ASTM – D3359 – 97, como pelo teste *peeling* a 90°, não houve uma remoção clara do filme, apenas se observou uma mancha mais escura na fita-cola, depois de removida.

O mesmo tratamento em diferentes polímeros (PET, PC, PVDF) tem um efeito diferente para cada um.

Com base nestas superfícies modificadas/activadas, revestiu-se os substratos poliméricos de Poli(Fluoreto de Vinilideno), PVDF, com TiN e obteve-se um teclado piezoeléctrico flexível.

## 6. BIBLIOGRAFIA

1. Sanchis M. R., et al., *Characterization of the surface changes and the aging effects of low-pressure nitrogen plasma treatment in a polyurethane film*. Polymer Testing, 2008. **27**(1): p. 75-83.
2. Bhowmik, S., et al., *Surface modification of PP under different electrodes of DC glow discharge and its physicochemical characteristics*. Surface and Coatings Technology, 2004. **185**(1): p. 81-91.
3. Li, W.T., et al., *Significant improvement of adhesion between gold thin films and a polymer*. Applied Surface Science, 2004. **233**(1-4): p. 227-233.
4. Michael Friedman and Gerard Walsh, *High performance films: Review of new materials and trends*. Polymer Engineering & Science, 2002. **42**(8): p. 1756-1788.
5. Wittmer, M., J. Noser, and H. Melchior, *Oxidation kinetics of TiN thin films*. Journal of Applied Physics, 1981. **52**(11): p. 6659-6664.
6. Moon, M.-W. and A. Vaziri, *Surface modification of polymers using a multi-step plasma treatment*. Scripta Materialia, 2009. **60**(1): p. 44-47.
7. Dogué, I.L.J., et al., *Improvement of polypropylene film adhesion in multilayers by various chemical surface modifications*. International Journal of Adhesion and Adhesives, 1995. **15**(4): p. 205-210.
8. Tserepi A. D., M-E Vlachopoulou, and Gogolides E., *Nanotexturing of poly(dimethylsiloxane) in plasmas for creating robust super-hydrophobic surfaces*. Nanotechnology, 2006. **17**(15): p. 3977.
9. Tsougeni, K., et al., *Oriented spontaneously formed nano-structures on poly(dimethylsiloxane) films and stamps treated in O<sub>2</sub> plasmas*. Microelectronic Engineering, 2008. **85**(5-6): p. 1233-1236.
10. Bryjak, et al., *Surface Evaluation of Plasma-Modified Polysulfone (Udel P-1700) Films*. Langmuir, 1999. **15**(19): p. 6400-6404.
11. Grace, J.M. and L.J. Gerenser, *Plasma Treatment of Polymers*. Journal of Dispersion Science and Technology, 2003. **24**(3): p. 305 - 341.
12. Zhao, Y., et al., *Effect of washing on surface free energy of polystyrene plate treated by RF atmospheric pressure plasma*. Polymer Testing, 2006. **25**(3): p. 327-332.
13. El-Zawahry, M.M., N.A. Ibrahim, and M.A. Eid, *The Impact of Nitrogen Plasma Treatment upon the Physical-Chemical and Dyeing Properties of Wool Fabric*. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2006. **45**(10): p. 1123 - 1132.
14. Jama, C., et al., *Surface modifications of polycarbonate (PC) and polyethylene terephthalate (PET) by cold remote nitrogen plasma (CRNP)*. Surface Science, 1996. **352-354**: p. 490-494.

15. Yang, L., et al., *Surface modification of a biomedical polyethylene terephthalate (PET) by air plasma*. Applied Surface Science, 2009. **255**(8): p. 4446-4451.
16. Nalwa, H.S., *Macromolecular Chemistry and Physics*. Journal of Macromolecular Science-Reviews 1991. **C13 nº 4** p. 341.
17. Gregorio, R. and E.M. Ueno, *Effect of crystalline phase, orientation and temperature on the dielectric properties of poly (vinylidene fluoride) (PVDF)*. Journal of Materials Science, 1999. **34**(18): p. 4489-4500.
18. Vaz, J.F.V., *Ph.D. Thesis*. Maio 2000, Universidade do Minho: Portugal.
19. Lackner, J.M., et al., *Polymer pre-treatment by linear anode layer source plasma for adhesion improvement of sputtered TiN coatings*. Vacuum, 2008. **83**(2): p. 302-307.
20. Deshmukh R. R., A.R.S., *Surface characterization of polyethylene films modified by gaseous plasma*. Journal of Applied Polymer Science, 2007. **104**(1): p. 449-457.
21. Pandiyaraj, K.N., et al., *The effect of glow discharge plasma on the surface properties of Poly (ethylene terephthalate) (PET) film*. Surface and Coatings Technology, 2008. **202**(17): p. 4218-4226.
22. Junkar, I., et al., *Influence of oxygen and nitrogen plasma treatment on polyethylene terephthalate (PET) polymers*. Vacuum. **In Press, Corrected Proof**.
23. Manas Chanda and S.K. Roy, *Industrial Polymers, Specialty Polymers, and Their Applications*. Four edition ed. 2007, New York: CRC Press, Taylor & Francis Group. 432.
24. Martins, P., et al., *Local variation of the dielectric properties of poly(vinylidene fluoride) during the [alpha]- to [beta]-phase transformation*. Physics Letters A, 2009. **373**(2): p. 177-180.
25. Smith, W.F., *Princípios de Ciência e Engenharia dos Materiais*. Vol. Terceira Edição. 1998, Lisboa: McGRAW-HILL.
26. Wang, W.-E., *Partial thermodynamic properties of the Ti--N system*. Journal of Alloys and Compounds, 1996. **233**(1-2): p. 89-95.
27. Aigner, K., et al., *Lattice parameters and thermal expansion of Ti(C<sub>x</sub>N<sub>1-x</sub>), Zr(C<sub>x</sub>N<sub>1-x</sub>), Hf(C<sub>x</sub>N<sub>1-x</sub>) and TiN<sub>1-x</sub> from 298 to 1473 K as investigated by high-temperature X-ray diffraction*. Journal of Alloys and Compounds, 1994. **215**(1-2): p. 121-126.
28. Ohring, M., *The Materials Science of thin Films*. second edition ed. 1991, New York Académic Press.
29. Kelly, P.J. and R.D. Arnell, *Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications*. Vacuum, 2000. **56**(3): p. 159-172.
30. Heinzelmann, H., et al., *Design of an atomic force microscope and first results*. Surface Science, 1987. **189-190**: p. 29-35.
31. Force, U.-A., <http://www.uweb.engr.washington.edu/research/tutorials/SPM.pdf>. 16 de Fevereiro de 2009.

32. Almeida, J.B.d., <http://www.arauto.uminho.pt/pessoas/bda/publications/spm.pdf>, in *Universidade do Minho*. 16 de Fevereiro de 2009
33. Nanotechnology, P., [http://www.pacificnano.com/afm-modes\\_single.html](http://www.pacificnano.com/afm-modes_single.html), in *An introduction to Atomic Force Microscopy Modes* 16 de Fevereiro de 2009.
34. CALTECH, <http://www.mechmat.caltech.edu/~kaushik/park/contents.htm>, in *A Practical Guide to Scanning Probe Microscopy*. Consultado a 16 de Fevereiro de 2009
35. Mera, R.D. and B.C. Duncan, *Determining the wettability of substrates to hot melt adhesives*, in [http://www.npl.co.uk/upload/pdf/depc\\_mn\\_014\\_wettability.pdf](http://www.npl.co.uk/upload/pdf/depc_mn_014_wettability.pdf), N.P. Laboratory, Editor. Consultado a 27 de Maio de 2009.
36. Bower, D.I., *Introduction to Polymer Physics*. 2002, Cambridge: Cambridge University Press.
37. Eom, J.S. and S.H. Kim, *Plasma surface treatment of polyimide for adhesive Cu/80Ni20Cr/PI flexible copper clad laminate*. Thin Solid Films, 2008. **516**(14): p. 4530-4534.
38. Elmer, P., [http://las.perkinelmer.com/content/TechnicalInfo/TCH\\_FTIRATR.pdf](http://las.perkinelmer.com/content/TechnicalInfo/TCH_FTIRATR.pdf), in *FT-IR Spectroscopy Attenuated Total Reflectance (ATR)*. Consultado a 28 de Maio 2009.
39. Pedrosa, P., *Tese de Mestrado "Ativação de Superfícies Poliméricas Para Posterior Deposição"*. 2008, Universidade do Minho.
40. Pandiyaraj, K.N., et al., *Modification of surface properties of polypropylene (PP) film using DC glow discharge air plasma*. Applied Surface Science, 2009. **255**(7): p. 3965-3971.
41. Nasef, M.M., *Structural investigations of poly(ethylene terephthalate)-graft-polystyrene copolymer films*. Journal of Applied Polymer Science, 2002. **84**: p. 1949-1955.
42. Wenzel, R.N., *Surface Roughness and Contact Angle*. The Journal of Physical and Colloid Chemistry, 1949. **53**(9): p. 1466-1467.
43. Sencadas, V., S. Lanceros-Méndez, and J.F. Mano, *Characterization of poled and non-poled [beta]-PVDF films using thermal analysis techniques*. Thermochemica Acta, 2004. **424**(1-2): p. 201-207.
44. Kawai, H., *The Piezoelectricity of Poly (vinylidene Fluoride)*. Japanese Journal of Applied Physics, 1969. **8**(7).
45. Carol Zwick Rosen, Basavaraj V. Hiremath, and R.E. Newnham, *Piezoelectricity*, A.I.O. Physics, Editor. 1992, American Institute of Physics: New York.